

**Джардималиева Гульжиан Искаковна**

**(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ КАК ПУТЬ СОЗДАНИЯ  
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**



**Черноголовка – 2009**

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Помогайло Анатолий Дмитриевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Лисичкин Георгий Васильевич**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, г. Москва

доктор химических наук, профессор  
**Паренаго Олег Павлович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

доктор химических наук  
**Новокшенова Людмила  
Александровна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

**Ведущая организация:** **Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН**

Защита диссертации состоится «21» октября 2009 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., проспект академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН

Автореферат разослан «15» сентября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



Джабиев Т.С.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000641868

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Создание полимерных материалов, содержащих в своем составе химически связанные металлы активно развивается на стыке металлоорганической, координационной и химии высокомолекулярных соединений. Это обусловлено практической ценностью металлосодержащих полимеров, обладающих целым рядом уникальных свойств: высокой каталитической активностью, необычными магнитными, электрофизическими свойствами, биологической активностью и др. В последние годы интерес к металлополимерам заметно возрос благодаря возможности получать на их основе перспективные нанокомпозитные материалы. В настоящее время существуют три основных способа получения металлосодержащих полимеров: i) взаимодействие соединений металлов с линейными функционализированными полимерами, при котором не затрагивается основная полимерная цепь (т.н. реакции полимераналогичных превращений), ii) металлополимеры, получаемые поликонденсацией соответствующих прекурсоров, в которых ион металла встраивается в основную цепь и его удаление из нее сопровождается разрушением полимера, и, наконец, недавно развитый метод – iii) полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров. Как правило, традиционные способы получения макромолекулярных металлокомплексов являются многостадийными и трудоемкими. Они почти во всех случаях включают стадии функционализации полимера, взаимодействия этого полимера с металлокомплексами ( $MX_n$ ) и удаления несвязанных реагентов. Третье направление – полимеризационные превращения металлосодержащих мономеров (MCM) – было сформировано и получило свое развитие в 80-90-х годах в Институте проблем химической физики РАН, ключевые результаты которых отражены в настоящей работе. К металлосодержащим мономерам относятся соединения металла, в лигандном окружении которого имеется хотя бы одна группировка с кратной связью, способная к полимеризационным превращениям. Следует отметить, что характеристике природы связи металл-лиганд в молекуле MCM, его прочности, способности к ионизации в полимеризующихся средах уделяется явно мало внимания, хотя эти вопросы важны для оценки реакционноспособности металлосодержащих мономеров в их полимеризационных и термических превращениях. Наиболее близко фундаментальные проблемы полимеризационных превращений металлосодержащих мономеров связаны с комплексно-радикальной полимеризацией<sup>1</sup> неионогенных мономеров при добавлении в систему специальных соединений, способных образовывать комплексы различных типов с компонентами реагирующей среды. Формирование комплексно-связанных мономеров и радикалов, как правило, оказывает ускоряющее влияние на скорости роста, а также не исключается их роль в реакциях иницирования, передачи и обрыва цепи. В этой связи, металлосодержащие мономеры представляются удобными модельными системами для изучения

<sup>1</sup> В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д. Семчиков. Комплексно-радикальная полимеризация. Химия, Москва, 1987.

закономерностей роста цепи при радикальной полимеризации, поскольку уже содержат в своем составе химически связанный атом металла, способный к координационному взаимодействию с макрорадикалом и другими компонентами реакционной системы. Это важно в плане развития теоретических основ управления стадией роста полимерной цепи.

На реакционную способность влияет не только природа кратной связи металла с полимеризуемой группой, но и валентное состояние металла, природа других лигандных групп, нуклеарность металла. Реакции сополимеризации предоставляют дополнительные возможности для изучения статистических процессов и факторов, влияющих на реакционную способность кратной связи МСМ. В обычном понимании МСМ не являются мономерами традиционного типа, в оптимальных вариантах для их (со)полимеризации необходимы специальные методы инициирования, в особой степени это касается полимеризации в конденсированном состоянии. Для успешного развития синтеза металлополимеров необходима разработка новых либо модификация известных методов идентификации свойств и структуры металлополимеров.

В последние годы металлополимеры привлекают возросшее внимание в качестве компонентов или предшественников для получения нанокompозитных материалов, что обусловлено необычными физическими и химическими свойствами металлосодержащих наночастиц, связанные с проявлением квантовых размерных эффектов. Вместе с тем, металлосодержащие наночастицы склонны к агрегации, вследствие чего происходит потеря их уникальных свойств. Поэтому поиск путей стабилизации наночастиц металлов является актуальной задачей. Кроме того серьезной проблемой является получение наночастиц определенного фазового состава, с тем, чтобы на таких объектах исследовать изменение строения и свойств при переходе от объемного материала к нанодисперсному.

Очевидно, что научно-обоснованный и контролируемый синтез металлополимеров и их нанокompозитов весьма актуален и представляет большой научный и практический интерес.

**Цель работы.** Исследование реакционной способности кратных связей, сопряженных через атом переходного металла, и установление общих закономерностей полимеризационных и термических превращений металлосодержащих мономеров с М—О-связью ковалентного, ионного и донорно-акцепторного типов. Для достижения цели решались следующие конкретные задачи:

- разработка методов синтеза и характеристика состава и строения металлосодержащих мономеров с М—О-связью ковалентного, ионного и донорно-акцепторного типов (на примере непредельных алкокси- и циклопентадиенильных производных Ti(Zr) (IV), (мет)акрилатов и дикарбоксилатов металлов и акриламидных комплексов нитратов металлов);
- исследование природы и стабильности связи метал-лиганд и способности его к ионизации в полимеризующихся средах;



- исследование кинетических закономерностей и стереорегулярных эффектов в радикальной гомо- и сополимеризации МСМ, включая фронтальные режимы полимеризации в конденсированной фазе;
- исследование кинетики и механизма термических превращений металлосодержащих мономеров как пути полимер-опосредованного синтеза металлополимерных нанокомпозитов;
- исследование молекулярной и структурной организации металлополимеров и их нанокомпозитов;
- исследование основных свойств получаемых металлополимеров и нанокомпозитов и возможных областей практического применения.

**Научная новизна.** Впервые предложен комплексный подход в исследовании широкого ряда класса металлосодержащих мономеров, включая разработку эффективных методов их синтеза, создания ранее не описанных новых типов МСМ, характеристики их состава, молекулярной и кристаллической структуры. Определены основополагающие параметры соединений (химический состав, длины связей и валентные углы, природа координационного полиэдра, валентные колебания кратных связей и характеристических функциональных групп, положение и интенсивности полос, энергии переходов в спектрах диффузного отражения и поглощения, магнитные характеристики и др.) и их реакций (константы скорости и активационные параметры соответствующих реакций, константы относительной реакционной способности и  $Q$ - $e$ -параметры схемы Алфрея-Прайса в реакциях сополимеризации с традиционными мономерами) и сопоставлены с соответствующими величинами "безметалльных" аналогов.

Выявлены кинетические закономерности и предложены схемы реакций основных элементарных стадий гомополимеризации МСМ. Установлено, что проявлением специфики полимеризации МСМ является взаимодействие радикалов с молекулой мономера.

Впервые обнаружено стереорегулирование в ходе радикальной полимеризации МСМ.

Особенность реакционной способности кратных связей, сопряженных через атом переходного металла, как показано экспериментальными методами в модельной реакции гидрирования, а также в гомо- и сополимеризации МСМ, состоит в том, что она ниже, чем для их безметалльных аналогов и зависит от природы металла.

Разработан уникальный метод полимер-опосредованного синтеза металлосодержащих наночастиц, заключающийся в одновременном формировании высокодисперсной частицы и стабилизирующей полимерной матрицы в ходе твердофазной полимеризации МСМ с последующим контролируемым термолизом (оригинальная разновидность метода «снизу вверх»). Впервые предложен кинетический подход для изучения основных макростадий термических превращений МСМ, оценки констант скоростей и активационных параметров с возможностью эффективного контроля дисперсности и распределения по размеру и в пространстве матрицы. Впервые изучены

экспериментальными методами и компьютерным моделированием зарождение и динамика формирования дисперсной фазы в ходе термических превращений МСМ.

Выявлены существенная роль поверхностных спинов в магнитных свойствах наночастиц металлов и размерные эффекты в переходе ферромагнитного материала в суперпарамагнитное состояние.

**Практическая значимость работы.** Разработаны удобный способ получения металлополимеров и полимер-опосредованный метод синтеза стабилизированных металлодержащих наночастиц. Получены металлополимерные нанокомпозиты с ферро- и суперпарамагнитными свойствами. Металлополимеры могут быть использованы в качестве упрочняющих, термостабилизирующих и адгезионных добавок к полиолефинам и как селективные сорбенты тяжелых ионов металлов и радионуклидов. Получены структурно-однородные полимер-иммобилизованные металлокомплексы и наночастицы металлов с каталитической активностью и селективностью в реакциях окисления и гидрирования непредельных углеводородов и нитросоединений.

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит решающая роль на всех этапах исследования – в постановке конкретных задач исследования, планировании и проведении ключевых экспериментов, обсуждении и оформлении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на отечественных и международных конференциях и опубликованы в соответствующих изданиях в виде тезисов докладов или статей в сборниках, в том числе, на IX Всесоюзном совещании «Физические и математические методы в координационной химии (1987, Новосибирск), Международном школа-семинаре «Нетрадиционные методы синтеза полимеров» (1990, Алма-Ата), Всесоюзных конференциях по металлорганической химии (1991, Юрмала, 1995, Нижний Новгород), 11 Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (1992, Минск), Международных симпозиумах по макромолекулярным металлокомплексам (MMC-V, VII, IX, X, XII, 1993, Bremen, 1997, Amsterdam, 2001, New York, 2003, Москва, 2007, Fukuoka), съездах ACS “Polymeric Materials Science and Engineering” (1994, Washington, 1999, New Orleans), 3 Международном симпозиуме “Polymer for Advanced technologies” (1995, Pisa), 13 Международном симпозиуме “The reactivity of solids” (1996, Gamburg), 2 Всероссийской конференции по химии кластеров, полиядерных комплексов и наночастиц (1997, Чебоксары), Международной конференции “Patterns and Waves: Theory and Applications” (2002, С.-Петербург), съездах Европейского общества по материаловедению (EMRS Fall Meeting), (2002, 2003, Warsaw), Девятой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомер – 2005» (2005, Одесса), 1 и 2 международных семинарах “Polymer/Metal Nanocomposites”, (2003, Kiel, 2005, Geestach), Russian (CIS)-Dutch Partnering Event on nanomaterials, metals, alloys, coatings, industrial ceramics and polymers (2003, Amsterdam), Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (2001, 2004, С.-Петербург), 1 Международной конференции “Highly-Organised Catalytic Systems”, (2002,

Черноголовка), Всероссийских Каргинских конференциях (2004, 2007, Москва), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007, Москва), Всероссийской конференции «Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов» (2008, Черноголовка), Международном форуме по нанотехнологиям (2008, Москва).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 66 работ, из них 2 обзорные статьи, 4 главы в монографиях, 3 авторских свидетельства СССР, 50 статей, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 397 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов, двух приложений и содержит 148 рисунков и 90 таблиц. Список цитируемой литературы включает 362 наименований.

**Работа выполнена** в рамках программ РАН, а также являлась составной частью исследований, выполненных при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-32260, 98-03-32353, 01-03-33257, 04-03-32634, 07-03-00113, 07-03-91582-РФФИ-Италия), проекта ИНТАС (№ 05-1000008-7834).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Синтез и строение металлосодержащих мономеров**

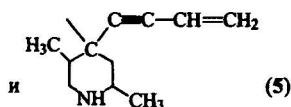
Перспективность металлосодержащих мономеров как потенциальных мономеров для получения металлополимеров, заставляет, прежде всего, обратиться к разработке методов их синтеза и исследованию их структуры с целью уже на стадии химического конструирования иметь возможность изменять их геометрические, электронные и другие характеристики, т.е., целенаправленно управлять строением и свойствами формирующихся продуктов. Поскольку МСМ представляют собой особый тип элементоорганических соединений, их классификация учитывает, в первую очередь, тип связи металла с органической частью мономера. По этому принципу среди МСМ выделяют следующие основные типы: мономеры с ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и  $\pi$ -связью, а также гетерометаллические и кластерсодержащие мономеры. В качестве объектов исследования нами выбраны мономеры со связью М–О первых трех групп. В состав большинства известных координационных соединений входят лиганды с донорными атомами О, их отличает высокая комплексообразующая способность и достаточно прочные связи атома металла с органической частью молекулы.

**Металлосодержащие мономеры  $d$ -элементов IV –группы с ковалентной связью М–О.** В этой группе мы рассматриваем гетеролигандные мономеры на основе Ti(IV), Zr(IV) и Hf(IV). Особенность соединений такого типа – прочная ковалентная связь атома металла с органической частью молекулы.

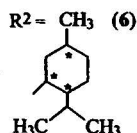
Гетеролигандные алкоксипроизводные Ti(IV) с неопределенными группами общей формулы  $Ti(OR)_3(OR^1)$  и  $Ti(OR)_2(OR^1)(OR^2)$ :

где  $R = Bu$ ,  $R^1 = -CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$  (1),  $-CH_2CH=CH-CH=CH-$  (2),  $-CH_2C\equiv CH$  (3)

$-C(CH_3)C\equiv C-C=CH_2$  (4)

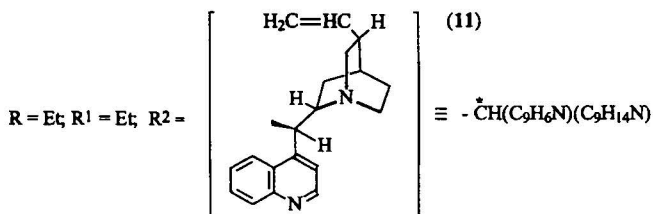


$R = n Bu$ ,  $R^1 = -CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ ;



$R = Et$ ;  $R^1 = Et$ ;  $R^2 = CH_3CH_2\overset{*}{C}HCH_3$  (7)  $R = Et$ ;  $R^1 = -CH_3CH^*OCOC(CH_3)=CH_2$ ;  $R^2 = CH_3CH_2\overset{*}{C}HCH_3$  (8)

$R = Et$ ;  $R^1 = Et$ ;  $R^2 = Ph\overset{*}{C}H-\overset{*}{C}H(NHCH_3)CH_3$  (9)  $R = Et$ ;  $R^1 = -CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ ;  
 $R^2 = Ph\overset{*}{C}H-\overset{*}{C}H(NHCH_3)CH_3$ ; (10)



получены методом перэстерификации, для осуществления которого необходимо, чтобы замещающий спирт обладал более высокой температурой кипения, чем замещаемый:



Для сдвига равновесия (1.1) в сторону образования нового алкоксида из сферы реакции нужно удалять выделяющийся спирт  $ROH$ . Простейшим способом является фракционная перегонка. Из других преимуществ используемого метода можно также отметить мягкие условия синтеза, препятствующие протеканию побочных процессов. Хроматографический анализ азеотропной смеси позволяет осуществлять качественный и количественный контроль за ходом реакции. Характер взаимодействий в системе  $Ti(OBu)_4-ROH$  изучен методом  $^1H$ -ЯМР. Учитывая достаточно высокую скорость (в шкале времени ЯМР) спиртового обмена, нельзя не рассматривать также возможность диспропорционирования в таких системах, приводящих неизбежно к появлению ди- и полизамещенных  $Ti(IV)$ -содержащих мономеров. Однако, достаточно высокие выходы целевых продуктов реакции (90-95 %) и данные их физико-химических характеристик позволяют полагать, что доля таких процессов незначительна. Это, очевидно, связано с тем, что замещение бутоксидных групп легко протекает, именно по первой ступени.

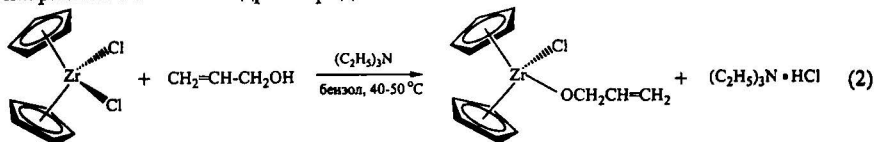
Синтезированные алкоксипроизводные Ti(IV) характеризуются стабильной и прочной связью металл-кислород. Данные по электролитической диссоциации Ti(IV)-мономеров в бензоле свидетельствуют о том, что исследуемые металлосодержащие мономеры практически не подвержены ионизации (табл. 1.).

Таблица 1. Значения констант диссоциации ( $K_d$ ), молярных электропроводностей ( $\lambda_0$ ) и степени диссоциации ( $\alpha$ ) Ti(IV)-содержащих мономеров при бесконечном разбавлении в бензоле.

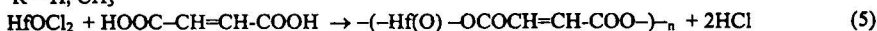
Ti(IV)-мономер	$\lambda_0$ , $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_d$ , моль/л	$\alpha$
Ti(OBu) <sub>4</sub>	1.00	$2.78 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
(BuO) <sub>3</sub> TiOC(Me) <sub>2</sub> C≡C-CH=CH <sub>2</sub>	0.96	$6.20 \cdot 10^{-14}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
(BuO) <sub>3</sub> TiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	0.93	$3.70 \cdot 10^{-17}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$

\*20 °С, [Ti(IV)]  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Реакции нуклеофильного замещения эффективны в синтезе гетеролигандных производных Zr(IV) и Hf(IV) с неопределёнными алкокси(ацидо) группами из соответствующих соединений со связью М-Cl. Повышению выхода целевого продукта способствует удаление хлористого водорода из зоны реакции в виде натриевой соли или гидрохлоридамина:



R = H, CH<sub>3</sub>



Состав и структура полученных Zr(Hf)(IV)-содержащих мономеров подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией и РФЭС исследованиями.

**Неопределённые карбоксилаты d-элементов - МСМ ионного типа.** Среди большого разнообразия карбоксилатов металлов особое место занимают соли ненасыщенных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, фумаровой, малеиновой, итаконовой, ацетилендикарбоновой, винилбензойной и др.), проявляющие наряду с карбоксилатной и неопределённую функцию, и по-сути, являющиеся типичными представителями металлосодержащих мономеров. В наиболее характерных случаях карбоксилатная группа  $\text{RCOO}^-$  может координироваться с металлом как монодентатный (I) анти- и син-конфигурации, бидентатно-циклический (хелатный) (II), бидентатно-мостиковый (III),

тридентатный (IV), и тетрадентатный лиганд (V). Столь большое разнообразие возможных составов и структур карбоксилатов металлов в случае их ненасыщенных аналогов может дополняться структурной функцией самой кратной связи, которая, как известно, способна принимать участие в координации с атомом металла с образованием  $\pi$ -связи. В связи с этим представляло интерес проанализировать особенности геометрии и типы координации металлокарбоксилатного фрагмента и их влияния на реакционную способность кратной связи в ряду анионов непредельных моно- и дикарбоновых кислот и *d*-элементов.

**Акрилаты *d*-металлов.** Структуры I-VI предполагают наличие равноценных и неравноценных атомов кислорода в карбоксильной группе, что наглядно проявляется в ИК<sup>#</sup> спектрах карбоксилатов металлов. Монодентатные комплексы обнаруживают значения  $\Delta\nu$  ( $\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ ) заметно большие, чем в ионных соединениях (164-171  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как бидентатные характеризуются гораздо меньшими значениями  $\Delta\nu$ . В ИК-спектрах синтезированных акрилатов наблюдаются интенсивные поглощения в области 1530 – 1570  $\text{см}^{-1}$  – асимметричные валентные колебания карбоксилат-иона, 1360–1370  $\text{см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания. В области 830–1070  $\text{см}^{-1}$  проявляются колебания винильной связи: 830  $\text{см}^{-1}$  (верные колебания группы  $\text{CH}_2$ ), 910  $\text{см}^{-1}$  (внеплоскостное деформационное колебание  $=\text{CH}_2$ ), 1065–1070  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $=\text{CH}-\text{C}$ ). Важно, что частоты валентных колебаний связи  $>\text{C}=\text{C}<$  (1640  $\text{см}^{-1}$ ) при варьировании природы и даже валентного состояния переходного металла не претерпевают существенных изменений. Значения эффективных магнитных моментов и данные РФЭС подтверждают валентное состояние *d*-металла и его координационное окружение (табл.2).

Таблица 2. Магнитные свойства акрилатов металлов

Карбоксилат металла	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu\text{B}$		Антиферро-магнитный обмен	Валентное состояние металла
	295 K	78 K		
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.40	0.22	Сильный обмен	Cu(II)
$\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2$	Диамагнитен		-	Cu(I)
$\text{Cr}_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.45	1.22	Обмен	Cr(II)
$\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.10	4.53	Обмена нет	Co(II)
$\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.60	3.47	Обмена нет	Ni(II)
$\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.92	4.35	Обмена нет	Fe(II)

<sup>#</sup> ИК-спектроскопия широко используется для исследования структуры анализируемых комплексов, поскольку валентные колебания CO чувствительны к геометрии  $\text{COO}^-$  и ее окружению. В карбоксилатной группе  $\text{COO}^-$  двойная связь делокализована и валентное колебание CO расщепляется на асимметричную (высокочастотную) ( $\nu_{as}$ ) и симметричную (низкочастотную) ( $\nu_s$ ) составляющие. Возможны также и промежуточные симметрии в зависимости от условий координации.

Как уже отмечалось, процессы химических превращений металлосодержащих мономеров, протекающие в полярных растворителях, часто сопровождаются ионизацией связи М–О, что может приводить в ходе последующей полимеризации к образованию безметалльных продуктов. Для управления этими процессами и выбора оптимальных растворителей представлялось целесообразным изучить поведение карбоксилатов рассматриваемого типа в различных растворителях, поскольку литературные данные по ним отсутствовали. Низкие значения электропроводности и степени диссоциации ( $\alpha$ ) подтверждают предположение о неионном характере акрилатов исследуемых металлов в неводных средах, т. е. они могут быть отнесены к слабым электролитам (табл. 3).

Таблица 3. Значения констант диссоциации ( $K_d$ ) и молярных электропроводностей ( $\lambda_0$ ) акрилатов металлов при бесконечном разбавлении

Карбоксилат металла	Растворитель							
	EtOH		ДМФА		Вода		MeOH	
	$\lambda_0$	$K_d \cdot 10^6$	$\lambda_0$	$K_d \cdot 10^6$	$\lambda_0$	$K_d \cdot 10^5$	$\lambda_0$	$K_d \cdot 10^5$
Ni(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	42	2.99	26	3.01	127	6.08		
Co(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	42	2.90	28,3	1,66	130	6.90		
Cu(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	64	2.41	33,9	2,95	159	11.3		
Zn(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>							39	3.22
Ba(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>							79.5	2.60
Pb(OCOCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>							27.5	3.15

\*Размерности величин:  $\lambda_0$ , см<sup>2</sup>·Ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $K_d$  моль/л

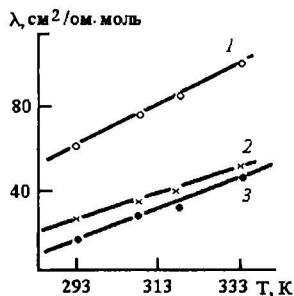
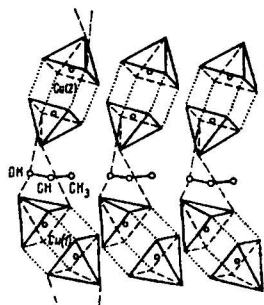


Рис.1. Влияние температуры на электропроводность акрилата никеля в ДМФА (1), этаноле (2) и воде (3)

Изучение температурной зависимости электропроводности акрилата никеля показало (рис. 1), что при концентрации  $6.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л значения  $\lambda$  увеличиваются только в 2 раза при повышении температуры от 293 К до 333 К. Расчетная величина  $\alpha$  для акрилата Ni при концентрации его  $2.7 \cdot 10^{-1}$  моль/л составляет 0.004, а при повышении температуры до 333 К эта величина составляет 0.008. Таким образом, в условиях химических превращений акрилатов исследуемых металлов (полимеризация, гидрирование и т. п.) в неводных средах, когда концентрация металлосодержащего мономера составляет величины порядка  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  моль/л, а температура реакции 333–353 К, их диссоциацией можно пренебречь.

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы акрилата Cu(II), полученные из этанольного и метанольного растворов,

имеют состав  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4(\text{EtOH})_2](\text{EtOH})$  и  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4(\text{MeOH})_2]$ . Интересной особенностью структуры является образование биядерного кластера с расстоянием  $\text{Cu}—\text{Cu}$  2.609 Å. Атомы  $\text{Cu}$  при этом связаны четырьмя бидентатными карбоксилатными мостиками, образуя комплекс — «фонарик», который дополнен двумя молекулами растворителя (рис. 2). Достаточно короткое расстояние  $\text{Cu}—\text{Cu}$  допускает прямое взаимодействие между атомами металла.

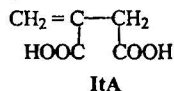
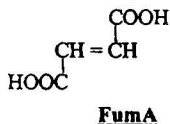
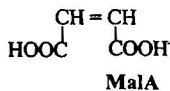


Однако наличие карбоксилатных групп создает возможность сильного антиферромагнитного обмена через мостики.

Длины связей и валентные углы в комплексе находятся в обычных пределах: средняя длина связей  $\text{Cu}—\text{O}$  (карбокс.) = 1.947 Å ( $\text{CuI}$ ) и 1.956 Å ( $\text{Cu2}$ ),  $\text{C}—\text{O}$  (карбокс.) = 1.26 Å,  $\text{C}—\text{C}$  = 1.50,  $\text{C}=\text{C}$  = 1.34 Å. Длины связей  $\text{C}—\text{O}$  изменяются незначительно, что указывает на делокализацию плотности  $\pi$ -электронов карбонильных групп и бидентатно-мостиковый характер координации.

Рис. 2. Формирование в структуре  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  комплексов-фонариков, объединенных водородными связями (пунктир).

**Непределённые дикарбоксилаты металлов.** Наличие двух карбоксильных групп в молекуле дикарбоновых кислот расширяет их функциональные возможности в качестве лигандов и тем самым определяет разнообразие структур карбоксилатов металлов на их основе. Представляло интерес проведение сопоставительного анализа структуры и свойств  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  с малеиновой (MalA), фумаровой (FumA) и итаконовой (ItA) кислотами.



В ИК спектрах гидромалеинатов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , а также фумаратов и итаконоватов имеется широкая полоса поглощения в области 1580-1590  $\text{cm}^{-1}$  и 1366-1400  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  валентными колебаниями монодентатного карбоксилат-иона. В то же время для малеинатов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  зарегистрировано поглощение в областях 1540-1560  $\text{cm}^{-1}$  и 1425-1435  $\text{cm}^{-1}$ , относящееся к  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  валентным колебаниям карбоксильной группы, имеющей бидентатный тип координации. Следует отметить, что в случае структурно-исследованных карбоксилатов спектральные данные по типу координации находятся в согласии с результатами PCA (например, монодентатные типы координации для гидромалеинатов  $\text{Co(II)}$  ( $\Delta\nu = 223 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{Fe(II)}$  ( $\Delta\nu = 244 \text{ cm}^{-1}$ ) или бидентатно-циклическая - для малеината  $\text{Co(II)}$  ( $\Delta\nu = 109 \text{ cm}^{-1}$ )). В соответствии с данными PCA непределённые дикарбоксилаты металлов могут иметь как мономерную (гидромалеинаты  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  состава  $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),



так и полимерную цепочечную (фумарат Co(II),  $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) или трехмерную структуру (малеинат Co(II),  $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (координационные полимеры) (рис. 3), кратная связь в которых не принимает участия в координации с атомом металла.

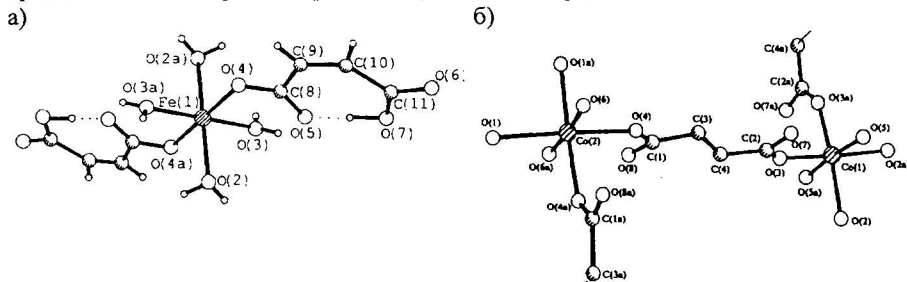
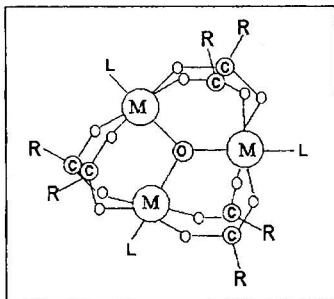


Рис. 3. Молекулярная структура кислого малеината Fe(II) (а) и фрагмент структуры координационного полимера пентагидрата фумарата Co(II) (б).



*Непредельные  $\mu$ -оксо полиядерные карбоксилаты металлов.* Трехъядерные оксоцентрированные карбоксилаты насыщенных кислот и переходных металлов общей формулы  $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})\text{L}_3]^{n+}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  и др.,  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , пиридин и др.) широко используются как катализаторы или интермедиаты в реакциях окисления многих органических субстратов, а также в качестве моделей для активных центров металлопротеинов. В этих соединениях с металло-оксокарбоксилатными фрагментами атом

кислорода находится в общей плоскости с окружающими его тремя атомами металла, составляющими практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла. Нами впервые синтезированы и охарактеризованы непредельные оксокарбоксилаты моно- и дикарбоновых кислот ( $\mu$ -оксоакрилаты, малеинаты, итаконаты Fe(III), Cr(III), V(III)). Для подтверждения полиядерного строения анализируемых соединений использован масс-спектрометрический анализ. Основной пик в масс-спектре ( $m/z = 598$ ) совпадает по массе с расчетной величиной для катиона  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6]^+$ . Наличие пиков с  $m/z = 596, 599, 600$  и  $601$  обусловлено изотопами хрома и углерода. В пользу кластерного строения свидетельствуют и данные EXAFS-спектров. Так, для малеината Fe(III) длина связи Fe-Fe имеет значение  $3,29 \text{ \AA}$ , а расстояния до атома мостикового кислорода ( $R_1$ ) и до атомов O лигандного окружения ( $R_2$ ), соответственно, равны  $1,94 \text{ \AA}$  и  $2,03 \text{ \AA}$ . В масс-спектре итаконата Cr(III) (табл. 1.26) наряду с пиками, отвечающими  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OSOC}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6]^+$ , имеют место двух- и даже трехзарядные кластерные катионы, в которых "ядра"  $\text{Cr}_3\text{O}^{7-}$  связаны между собой посредством мостиков, образуемых тетрадентатными итаконатными лигандами. Частоты валентных

$\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$  колебаний карбоксилатных лигандов указывают на мостиковый характер координации в рассматриваемых оксокомплексах. В то же время, в спектре акрилатов Fe(III) или Cr(III) присутствуют очень интенсивные полосы при 1515-1520 и 1435-1440  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям карбоксильной группы, имеющей бидентатно-циклический тип координации. Таким образом, полиядерные комплексы *d*-элементов с неопределёнными карбоксилатными лигандами, благодаря уникальной структуре представляют дополнительный интерес для получения металлосодержащих полимеров рассматриваемого типа.

**Состав и молекулярная структура акриламидных комплексов нитратов *d*-элементов.** Формирование металлосодержащих мономеров *n**v*-типа происходит путем заполнения низких в энергетическом отношении вакантных *d*-орбиталей (реже *f*) переходных металлов IVA-VII или VIII групп (*v*-кислоты) неподеленной парой электронов (*n*) гетероатомов неопределённых лигандов. В качестве представителей этого класса мономеров мы рассматриваем акриламидные комплексы нитратов металлов. По данным элементного анализа синтезированные комплексы имеют состав:  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot 4\text{AAm}$ , где  $\text{M} = \text{Fe(III)}$ ,  $x = 3$ ;  $\text{Cu(II)}$ ,  $x = 2$ ;  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ . Детальный анализ строения акриламидных комплексов нитратов металлов показал, что акриламид в них является монодентатным О-донорным лигандом, для которого координация с ионом металла осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

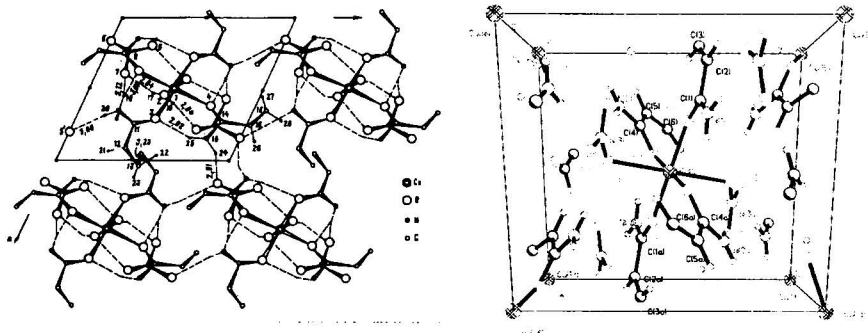


Рис. 4. Молекулярные структуры  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4$

Особенностью молекулярной структуры акриламидного комплекса нитрата Co(II) (рис. 4) является то, что длины двойных связей лигандов неодинаковы ( $\text{C}(15)-\text{C}(16) = 1.298 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}(12)-\text{C}(13) = 1.318 \text{ \AA}$ ), что, вероятно, объясняется участием  $\text{C}(12)$  и  $\text{C}(16)$  в межмолекулярном взаимодействии. Заметно сокращенному межмолекулярному контакту  $\text{C}(13) \dots \text{C}(13') = 3.23 \text{ \AA}$  соответствует более длинная связь  $\text{C}(12)=\text{C}(13)$ . Напротив, в молекуле акриламидного комплекса нитрата Cu(II) двойные связи значительно удалены друг от друга ( $>3.5 \text{ \AA}$ ), что, как обсуждается ниже, отражается на их реакционной способности в полимеризационных превращениях.

## **Реакционная способность кратных связей сопряженных через атом металла в реакции гидрирования МСМ**

Проблема установления связи структуры мономеров и радикалов с их реакционной способностью в реакциях с раскрытием кратной связи может решаться различными путями – экспериментальными, квантовохимическими и с помощью эмпирических методов. Для рассматриваемых металлосодержащих мономеров в качестве модельной реакции удобной представляется реакция гидрирования, изучение которого позволяет выявить как стерическое, так и электронное влияние атома металла на скорость реакции раскрытия кратной связи. Гидрирование акриловой кислоты и акрилатов металлов протекает без индукционного периода с поглощением стехиометрического количества  $H_2$ . Акрилаты металлов гидрируются медленнее, чем акриловая кислота (АК) ( $k_{МСМ}/k_{АК} = 0.21-0.94$ , где  $k_{МСМ}$  – эффективная константа скорости гидрирования акрилата d-металла,  $k_{АК}$  – эффективная константа скорости гидрирования АК), причем с ростом электроотрицательности металла скорость гидрирования падает, что можно объяснить уменьшением способности субстрата к координации на активных центрах, включая стерические затруднения, изменение степени сопряжения кратной связи с карбоксилат-ионом. Можно полагать, что решающее влияние на скорость реакции вносит электронный эффект металла. Для гидрирования акрилата кобальта эффективная энергия активации (33.3 кДж/моль) и энтальпия реакции ( $\Delta H = 32.2$  кДж/моль) существенно выше, чем для гидрирования АК (14.2 и 18.1 кДж/моль, соответственно). Аналогичные закономерности обнаружены и для Ti(IV)-содержащих мономеров. Таким образом, металлосодержащие мономеры гидрируются до соответствующих насыщенных производных без гидрогенолиза связи  $M-OCO$  и  $M-O$ . Кратные связи, сопряженные через атом металла, сохраняют способность к раскрытию, но при этом скорость реакции гидрирования МСМ ниже, чем для безметалльного аналога. Такое поведение связано с электронным влиянием атома металла, приводящим к увеличению электронной плотности двойной связи, а также стерическими факторами, что подтверждается соответствующими активационными барьерами.

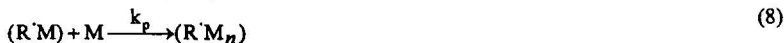
### **Гомо- и сополимеризация металлосодержащих мономеров как способ получения структурно-однородных макромолекулярных комплексов**

Полимеризация металлосодержащих мономеров является уникальным методом синтеза металлополимеров, у которых каждое мономерное звено включает эквивалент металла. В то же время наличие d-металла в молекуле таких мономеров может приводить к различным реакциям координирования, перераспределению электронной плотности на растущем центре и т.п. Это должно оказывать влияние на элементарные стадии, составляющие полимеризационный процесс. Однако количественные закономерности подобных реакций мало изучены (за исключением полимеризации винилферроцена), хотя в последние годы достигнуты существенные успехи в синтезе многих типов металлосодержащих мономеров и их полимеризации. В связи с этим в настоящей работе разработаны новые подходы и изучены кинетические особенности

радикальной полимеризации и сополимеризации металлосодержащих мономеров рассматриваемых типов и свойства образующихся продуктов.

**Кинетические и стереохимические эффекты радикальной полимеризации металлосодержащих мономеров.** В подавляющем большинстве случаев металлополимеры рассматриваемого типа получают методами радикальной полимеризации, включающей те же элементарные стадии, что и в случае мономеров традиционного типа.

*Радикальная гомополимеризация Ti(IV)-содержащих мономеров.* Полимеризационная активность Ti(IV)-мономеров зависит от природы неопределенного лиганда, также, вероятно, важна и удаленность кратной связи от атома Ti(IV). Например, скорость полимеризации  $Ti(OBu)_3(OC(CH_3)_2C\equiv CCH=CH_2)$  в бензоле при 80°C увеличивается с повышением концентрации (0.41 – 2.4 моль/л) и инициатора (АИБН, I) ( $0.37 \cdot 10^{-2}$ – $4.53 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и практически пропорциональна корню квадратному от концентрации инициатора и мономера. Последняя зависимость является следствием взаимодействия Ti(IV)-содержащего мономера с радикалом и высокой активности координированных радикалов в реакциях обрыва цепей. В этом случае кинетическая схема радикальной полимеризации МСМ может быть описана следующей системой уравнений:



в которой  $k_i$  — константа скорости реакции распада инициатора (I) на свободные радикалы  $R'_c$ ;  $K_{r1}$  — константа равновесия реакции комплексообразования мономера (M) с радикалом;  $k_p$  и  $k_{p'}$  — константы скорости реакции роста цепи с участием Ti(IV)-координированных и некоординированных радикалов,  $k_t$ ,  $k_{t'}$ ,  $k_{t''}$  — константы скорости соответствующих реакций обрыва цепи, P — продукты реакции.

В схеме учитывается взаимодействие радикала с мономером, а рост цепи может осуществляться с участием как обычных, так и координированных с мономером радикалов. Обрыв цепи происходит по бимолекулярному механизму, но наряду с рекомбинацией радикалов обычного типа существенную роль в этом играют радикалы, координированные с металломономерами (образующиеся по реакции (7)).

В соответствии с принятой схемой уравнение начальной скорости полимеризации ( $W_{n0}$ ) имеет следующий вид:

$$W_{n0} = (k_p K_{p1} [M]_0 + k_{p'}) \left( \frac{k_i [I]_0}{k_t' K_{p1} [M]_0 + k_t''} \right)^{1/2} [M]_0 \quad (13)$$

При условии  $k_{p'} \gg k_p K_{p1} [M]_0$  и  $k_t K_{p1} [M] \gg k_t''$  уравнение (13) принимает вид:

$$W_{n0} = k_{p'} \left( \frac{k_i [I]_0}{k_t' K_{p1}} \right)^{1/2} [M]_0^{1/2} \quad (14)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 5).

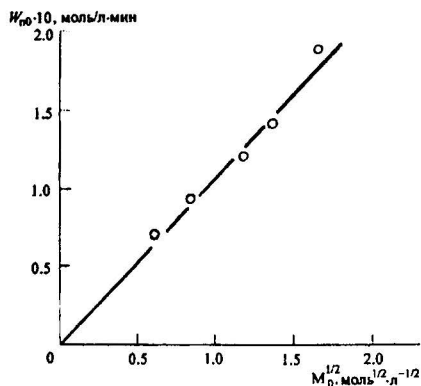
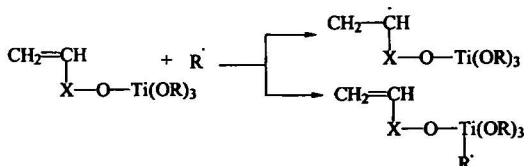


Рис. 5. Графическое решение уравнения (14)

Вышеприведенная схема находит подтверждение и в зависимости предельной глубины превращения от начальной концентрации инициатора, а также по кинетике накопления полимера в соответствии с уравнением (рис. 6):

$$\ln \left[ [M]^{1/2} + k_{p'} \frac{[I]_0^{1/2}}{(k_t' K_{p1} k_i)^{1/2}} - [M]_0^{1/2} \right] = \ln k_{p'} \left( \frac{[I]_0}{k_t' K_{p1} k_i} \right)^{1/2} - k_i t / 2 \quad (15)$$

Таким образом, необычные по концентрации мономера кинетические закономерности радикальной полимеризации Ti (IV)-мономера — следствие протекания процессов:



Образующиеся Ti(IV)-координированные радикалы участвуют, как уже отмечалось, как в росте, так и главным образом в обрыве цепей.

**Жидкофазная радикальная гомополимеризация акрилатов d-элементов.** Как показано выше, особенности структуры и свойств полученных (мет)акрилатов металлов тесным образом связаны с природой d-элемента. Изучение жидкофазной радикальной полимеризации показало, что ее скорость для исследуемых акрилатов ниже скорости гомополимеризации их «безметалльного» аналога — акриловой кислоты и уменьшается в ряду:  $AK > Co^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{3+} > Cu^2$ . В соответствии со скоростью реакции  $W_p = K[M]^{0.9}[I]^{0.6}$  полимеризацию акрилата Co(II) можно описать классической схемой радикальной полимеризации и системой уравнений, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, например, по зависимости предельной глубины превращения акрилата Co(II) от начальной концентрации инициатора (рис. 7).

Как и для Ti(IV)-мономеров, полимеризация исследуемых MCM может сопровождаться рядом превращений. Для стадии иницирования, например, это координация мономера с первичными радикалами, приводящая к дезактивации последних и к снижению эффективности иницирования. Конкурентная реакция связывания полимерных радикалов, очевидно, сопровождает и рост цепи, причем образующиеся координированные радикалы могут подвергаться внутримолекулярной дезактивации. Наблюдаемые отклонения порядков реакции по мономеру и инициатору в анализируемых системах могут быть следствием указанных реакций, т.е. более сложного механизма реакции иницирования. Например, их повышенные значения свидетельствуют о зависимости скорости иницирования от концентрации мономера и об увеличении доли мономолекулярного обрыва в общем балансе реакций обрыва кинетических цепей. Так, отмеченная выше низкая скорость полимеризации акрилата меди (II) может быть обусловлена следующей реакцией:



Этому, вероятно, способствуют сравнительно невысокие значения стандартных потенциалов восстановления ионов меди ( $E_{oCu(II) \rightarrow Cu(I)} = 0.15$  В). Специальными спектроскопическими и магнетохимическими исследованиями показано, что в ходе полимеризации акрилата Cu(II) доля восстановленных ионов меди составляет 50-70%.

Общая тенденция для радикальной полимеризации — уменьшение молекулярной массы полимера с повышением температуры его синтеза находит отражение при низкотемпературной полимеризации MCM (табл. 4).

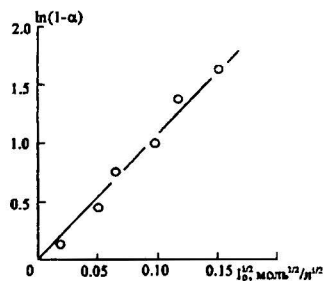


Рис. 7. Зависимость предельной глубины превращения акрилата Co(II) от начальной концентрации инициатора

Таблица 4. Молекулярная масса полиакриловой кислоты, выделенной из полиакрилатов металлов

Исходный полимер	Мол. Масса	Выход, %	
		Найдено	Вычислено
Полиакрилат Zn(II)*	238000	59.5	68.6
Полиакрилат Zn(II)**	73000	58.0	68.6
Полиакрилат Ba(II)	211000	40.1	50.9
Полиакрилат Pb(II)	197000	31.4	39.5
Полиакриловая кислота**	21800	-	-
* Низкотемпературная полимеризация (метанол, 9.5 °С, инициатор [EtCo(7-Me-salen(en))]Br). ** Полимеризация при 70 °С, АИБН, этанол.			

Полимеризация МСМ при пониженных температурах позволяет ослабить побочные процессы, повысить молекулярные массы и как будет показано ниже, стереорегулярность образующихся полимеров.

Известно, что при полимеризации мономеров с двойными углерод-углерод связями энтропия и энтальпия полимеризации отрицательны и наиболее характерные значения энтальпии полимеризации находятся в интервале 70-90 кДж/моль. Представляло интерес оценить термодинамические параметры полимеризации металлсодержащих мономеров, поскольку такие сведения для рассматриваемых мономеров отсутствуют. В связи с этим изучена температурная зависимость теплоемкости моногидратов акрилата и полиакрилата кобальта(II) в области 7-350 К, определены их энергии сгорания и по полученным экспериментальным данным рассчитаны величины энтальпии  $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ , энтропии  $\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$  и функции Гиббса  $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$  полимеризации моногидрата акрилата кобальта(II) в массе для области 0-350 К (табл. 5).

Таблица 5. Термодинамические параметры полимеризации акрилата Co(II) в массе; (p = 101.325 кПа)

T, К	Физическое состояние мономера и полимера*	$-\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$ , Дж/К·моль	$-\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$ , кДж/моль
0	к; с	32	-1	32
100	к; с	32	12	31
200	к; с	34	25	29
298.15	к; с	37	35	27
350	к; с	39	41	25

\* к – кристаллический, с – стеклообразный.

Энтальпии и энтропии реакции в изученной области температуры отрицательны. Из этого следует, что процесс полимеризации имеет верхнюю предельную температуру  $T_{\text{пред}}^{\circ}$ . Оценка ее приводит к значению  $T_{\text{пред}}^{\circ} \approx 1000$  К.

**Стереорегулирование в ходе радикальной полимеризации металлосодержащих мономеров.** Как известно, трудность осуществления стереоспецифического синтеза в условиях радикальной полимеризации связана с небольшими различиями энергии активации скоростей реакций изотактического ( $k_i$ ) и синдиотактического ( $k_s$ ) роста. Согласно механизму ионных пар и соответствующими расчетами<sup>2</sup> показано, что образование ионных пар – растущий радикал и противоион сопровождается предпочтительным синдиотактическим присоединением. При полимеризации солей неперелетных карбоновых кислот создаются определенные предпосылки для получения регулярных полимеров. Вероятно, поляризованная металлокарбоксилатная группа способствует тому, что в каждом акте удлинения цепи растущий центр изменяет свою стереохимическую конфигурацию на противоположную, в результате чего происходит чередование конфигураций карбоксилатных звеньев в цепи. Определяющую роль играют при этом электростатические взаимодействия между ионизованным растущим радикалом и полярной металлогруппировкой, ориентирующее влияние также могут оказывать координационные связи катиона металла. Подтверждением этого могут служить результаты, полученные нами при полимеризации акрилатов металлов в этаноле как при 70 °С, так и радиационной низкотемпературной при расстекловывании застеклованных матриц и низкотемпературной в присутствии кобальторганических инициаторов. После гидролиза из образовавшихся металлополимеров выделяли до 60-65 % синдиотактической полиакриловой кислоты (ПАК) (фракция, растворимая в смеси диоксан-вода (80:20 (об.)). Низкотемпературная радикальная полимеризация акрилатов Zn, Ba и Pb приводит также к возрастанию доли регулярной фракции (76-80 %). ИК-спектр фракции, растворимой в диоксане-вода, характеризуется более узкими полосами с четким разрешением отдельных компонентов. Кроме того, в этом ИК-спектре повышена интенсивность полос 915, 963 и 1060 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям синдиотактических последовательностей мономерных звеньев. Стереорегулярность присоединения акрилатных групп, наряду с такими классическими факторами как структура активного центра, температура и природа растворителя, определяется еще и стерическими препятствиями со стороны образующейся пространственно-сетчатой структуры металлополимера. Прямым доказательством наличия внутренних напряжений в сетчатом металлополимере дает анализ их низкочастотных ИК спектров. Из сравнения спектров акрилата металла и его полимера в области, где проявляются колебания –O–M–O– видно, что вместо двух узких полос, характерных для металломономера (300 и 400 см<sup>-1</sup>) в спектре полимера присутствует одна широкая полоса с максимумом при 340 см<sup>-1</sup>, что является следствием искажения геометрии мостиковых групп под действием внутренних напряжений в структуре сетки.

Интересными представляются результаты ИК-спектральных наблюдений за степенью упорядоченности макромолекулярной структуры на примере

<sup>2</sup> В.А. Кабанов, Д.А. Топчиев. Полимеризация ионизирующихся мономеров. Москва: Наука, 1975. 224 с.



полиакрилата Ni(II) (NiPacr) при изучении возникновения и исчезновения полос регулярности (ПР). В случае NiPacr к ПР можно отнести поглощение при колебаний  $\delta_{C-H}$   $836\text{ см}^{-1}$ , а в качестве внутреннего стандарта  $\nu_{C-H}$   $2935 \pm 5\text{ см}^{-1}$ . Тогда отношение интенсивностей поглощения  $\Psi = D_{836}/D_{2935}$  будет характеризовать среднюю длину регулярного участка полимерной цепи. В NiPacr  $\Psi = 0,66$ , что может соответствовать средней длине регулярного участка в 6-10 звеньев.

### Радикальная сополимеризация металлосодержащих мономеров

Реакция сополимеризации с традиционными мономерами широко используется для получения металлополимеров на основе карбоксилатов металлов. Этот метод позволяет вовлекать в полимеризационные процессы и те карбоксилаты, которые не способны к гомополимеризации, но сравнительно легко сополимеризуются с другими мономерами. Немаловажен и другой аспект: так как состав образующегося сополимера зависит от многих причин, то сополимеризация предоставляет дополнительные возможности для изучения факторов, влияющих на реакционную способность кратной связи в молекуле карбоксилата металла.

*Общие закономерности.* При радикальной сополимеризации со стиролом поведение исследуемых акрилатов находится в соответствии с их активностью в процессах гомополимеризаций, гидрирования, т.е. проявляется общая тенденция зависимости свойств МСМ от природы переходного металла. Наибольшую скорость и выход полимера обнаруживает акрилат Co(II) (рис. 8), в то время как при такой же концентрации акрилата Cu(II) в системе выход сополимера уменьшается более чем в 10 раз.

Аналогичные закономерности характерны и для сополимеризации акрилата Fe(III) со стиролом - при увеличении концентрации МСМ в мономерной смеси наблюдается значительное снижение выхода сополимера. Механизм ингибирования процесса сополимеризации, вероятно, такой же, как и при гомополимеризации, т.е. связан с окислительно-восстановительными превращениями. С мономерами дивинилового типа как с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля (ДМТЭГ) совместная полимеризация акрилатов Co(II) или Ni(II) приводит к образованию сшитых полимеров, состав которых и выход определяются также содержанием акрилата металла в реакционной смеси.

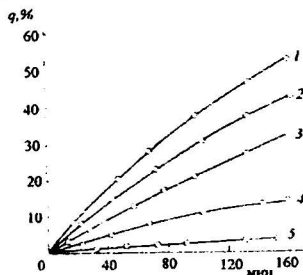


Рис. 8. Зависимость степени превращения эквимольных смесей непредельных солей со стиролом от времени реакции: 1 — акрилат Co(II); 2 —  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{МАК})_2$ ; 3 — акрилат Ni(II); 4 — стирол; 5 — акрилат Cu(II).  $C_{M1} = C_{M2} = 0,46\text{ моль/л}$ ;  $C_{\text{АИБН}} = 1,22 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$ , 1 — 4 — ДМФА; 5 — этанол

*Исследование параметров сополимеризации.* Для определения основных параметров сополимеризации МСМ было использовано уравнение Майо и Льюиса, связывающее дифференциальный состав продуктов сополимеризации и концентрацию исходных мономеров в зоне реакции.

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2][M_1] + r_2[M_2]}, \quad (16)$$

в котором  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  – константа сополимеризации, характеризующая относительную активность мономера при присоединении к «своему» и «чужому» радикалам, относится к карбоксилату металла,  $m_2$  и  $M_2$  его содержание в сополимере и в мономерной смеси,  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $m_1$  и  $M_1$  соответствуют «безметалльному» аналогу.

Как известно, способность к сополимеризации увеличивается с повышением разности резонансной стабилизации присоединяющегося мономера и образовавшегося радикала. В схеме  $Q - e$  параметр  $Q$  характеризует резонансную стабилизацию мономера в ходе сополимеризации,  $e$  – фактор, отражающий меру полярного эффекта заместителя при кратной связи. Экспериментальные данные по методу линейаризации Файнмена и Росса взяты в виде отношения мольных концентраций мономеров в исходной смеси  $M_1/M_2 = F$  ( $M_1$  – стирол,  $M_2$  – акрилат металла) и соответствующих мономерных звеньев в сополимере  $m_1/m_2 = f$  при малых степенях превращения.

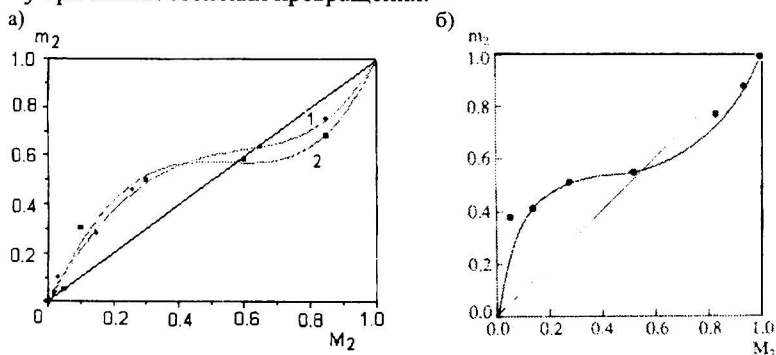


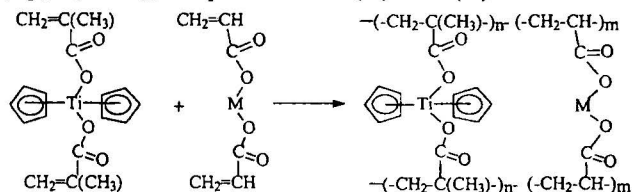
Рис. 9. Диаграммы составов сополимеров: 1 - Co(II) акрилат - стирол; 2 - Ni(II) акрилат-стирол (а) и Sr(II)-акрилат–ДМЭГ (б)

Диаграммы составов сополимеров стирола и акрилатов Co(II) или Ni(II) указывают на тенденцию к образованию чередующихся сополимеров и реакция сополимеризации в данных системах дает азеотропные композиции. Аналогичное поведение обнаруживает и акрилат Sr(II) при сополимеризации с диметакрилатэтиленгликолем (ДМЭГ) (рис. 9). Величины констант сополимеризации в анализируемых системах  $r_1$  и  $r_2$ , а также  $r_1 \cdot r_2 < 1$  подтверждают склонность к чередованию мономерных звеньев образующихся сополимеров (табл. 6). В сополимере акрилат никеля – стирол на долю правильно чередующихся структур приходится 42% от всего количества акрилатных звеньев.

Таблица 6. Некоторые параметры сополимеризации акрилатов металлов

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$e_2$
Стирол	Co(II)-акрилат	0.43	0.35	0.15	2.33	2.86	-2.17
Стирол	Ni(II)-акрилат	0.53	0.30	0.16	1.89	3.33	-2.16
ДМЭГ	Sr(II)-акрилат	0.85	0.08	0.068	1.17		

*Сополимеризация гетерометаллических металлосодержащих мономеров.* Сополимеризация различных МСМ – удобный способ получения гетерометаллических полимеров, представляющих интерес для многих целей, например, как бифункциональные металлокомплексные катализаторы. Интересным также представляется выявление взаимного влияния атомов металлов, включенных в полимерную цепь. Нами изучена жидко- и твердофазная радикальная сополимеризация дициклопентадиенилтитанимметаакрилата ( $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{МАК})_2$  с акрилатами Ni(II) и Cu(II):



Твердофазную сополимеризацию осуществляли совместным воздействием на смесь мономеров высокого давления и сдвиговых деформаций (ВД + ДС) (20 кбар,  $\varphi = 100-400$  град.), когда материал образца находится в состоянии пластического течения. Удобство такого метода заключается также в том, что можно осуществлять сополимеризацию мономеров, не имеющих общего растворителя. Это существенно расширяет круг изучаемых объектов, а также концентрационный диапазон образующихся сополимеров. Анализ состава полученных сополимеров (рис. 10) свидетельствуют о том, что чередование  $M_1$  и  $M_2$  носит нерегулярный характер, образуется статистический сополимер. Важно отметить, что диаграммы составов Ti(IV) и Ni(II) – сополимеров, полученных в жидкой и твердой фазах, практически совпадают, что может быть истолковано как свидетельство определенной близости механизмов перекрестных реакций. Сопоставляемые системы

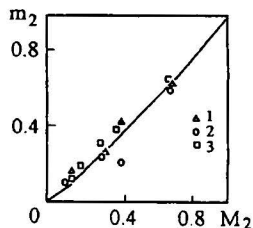


Рис. 10. Диаграммы составов сополимеров  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{МАК})_2$  с  $\text{Ni}(\text{АК})_2$ , полученных радикальной сополимеризацией в ДМФА (1) и твердофазной сополимеризацией под действием ВД + ДС (2), а также с  $\text{Cu}(\text{АК})_2$  (ВД + ДС) (3)

характеризуются близкими значениями констант относительной активности. Сополимеризация малеината и гидромалеината кобальта(II) со стиролом. Сополимеризационные превращения солей неперелетных дикарбоновых кислот рассмотрены нами на примере гидромалеината  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и малеината  $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кобальта. Значения констант сополимеризации, полученные на основе графического метода Файнмана-Росса с использованием метода наименьших квадратов равны:  $r_1 = 0,34 \pm 0,001$ ;  $r_2 = 1,45 \pm 0,001$  (гидромалеинат Со–стирол) и  $r_1 = 0,07 \pm 0,004$ ;  $r_2 = 0,45 \pm 0,004$  (малеинат Со–стирол). Из диаграмм зависимости состава сополимера от мольной доли  $[\text{M}_1]$  установлено уменьшение доли гидромалеината Со в сополимере по сравнению с исходной мономерной смесью. Распределение мольных долей участков, состоящих из  $n$  одинаковых звеньев ( $m_1$  или  $m_2$ ) демонстрирует значительную склонность к чередованию в случае сополимера малеината кобальта со стиролом, что особенно ярко выражено при невысоких концентрациях стирола в исходной смеси, где на долю правильно чередующихся структур приходится более 50% элементарных звеньев. С увеличением содержания  $\text{M}_2$  возрастает вероятность образования цепочек, содержащих лишь звенья  $m_2$ , их длина при мольной доле  $\text{M}_2$  равной 0,75 может достигать  $n = 10$ . В то же время гидромалеинат кобальта не склонен к образованию длинных цепей и протяженность участков, содержащих подряд звенья  $m_1$  не превышает  $n = 3$ .

#### **Фронтальная полимеризация акриламидных комплексов нитратов металлов**

Явление фронтальной полимеризации заключается в процессе превращения мономера в полимер в локализованной реакционной зоне и в послыном режиме его распространения по всему объему. Фронтальная полимеризация (ФП) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной объемной полимеризацией, наиболее существенные из которых следующие: более низкие энергетические затраты, высокие скорости и непродолжительные времена реакции, глубокие степени конверсии и возможность проведения полимеризации в чистом мономере без растворителя, что важно в аспекте решения экологических проблем и др. Нами в 80-х годах впервые обнаружена фронтальная полимеризация МСМ в конденсированной фазе. Такой способностью обладают акриламидные (ААм) комплексы нитратов металлов. ФП МСМ представляет собой первый описанный в литературе случай чисто термического инициирования самораспространяющегося полимеризационного процесса.

*Структурные и теплофизические аспекты.* Как показано на примере акриламидного комплекса нитрата Со(II), ААм комплексы нитратов металлов являются удобными объектами фронтальной полимеризации в структурно-химическом аспекте: ориентация их молекул оптимальна для образования химических связей между ними, а рост цепей происходит в плоскости своеобразных «заготовок»-стопок, которыми являются параллельно друг другу плотно упакованные молекулы металломономеров. ФП реализуется при специфической комбинации теплофизических характеристик полимеризующейся среды – высокой экзотермичностью реакции и низким значением коэффициента

теплопроводности мономер-полимерной смеси и детально исследована, в основном, для жидких мономеров при радикальном иницировании, высоких температурах и давлениях. Для ААм комплексов нитратов металлов реакция в режиме ФП протекает в наиболее мягких условиях, известных для процессов такого типа: при атмосферном давлении и термическом иницировании в отсутствие химических инициаторов и активаторов. В режиме стационарного распространения тепловой волны реакция протекает в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной массы. Тепловая волна распространялась при внесении теплового возмущения на короткий период (~10 с) в концевую часть спрессованного в виде цилиндра образца мономера. Реакция контролировалась визуально по перемещению границы окрашивания по образцу. Кинетические кривые фронтальной полимеризации включают два участка, соответствующие неустановившемуся и стационарному режиму распространения волны. Однако независимо от  $T$  иницирования – «зажигания» ( $T_3$ ) наблюдается постоянная скорость процесса. Иницирование реакции оказалось оптимальным в температурном интервале 413–493 К. Ниже указанного интервала полимеризационная волна не возникала, а выше формировался фронт глубокого окисления с образованием оксидных и карбидных форм металла. Установлено, что изменение температуры иницирования существенно не влияет на скорость распространения фронта и максимальную температуру фронта реакции ( $W$  и  $T_{\text{макс}}$  соответственно) (табл. 7, рис. 11).

Ширина реакционной зоны, включающей, как зону прогрева, так и зону самой реакции, равна 1 см. Для Ni- и Cd -ААм комплексов  $T_{\text{макс}}$  фронта равны 488 и 483 К, соответственно, а скорости значительно отличаются:  $1.4 \cdot 10^{-2}$  и  $7.0 \cdot 10^{-2}$  см/с. Очевидно, что природа металла оказывает существенное влияние на реакционную способность кратной связи ААм. Так, для акриламидного комплекса Fe(III) уже при 453 К формируется движущийся фронт горения ( $W = 2.4 \cdot 10^{-2}$  см/с,  $T_{\text{макс}} = 597$  К).

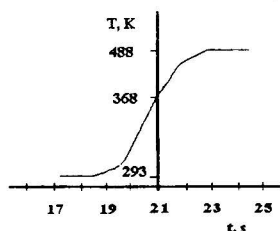


Рис. 11. Температурный профиль полимеризационного процесса во фронтальном режиме для  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{ААм} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_3 = 413$  К,  $d = 1,2$  см,  $\rho = 1.38$  г/см<sup>3</sup>)

Таблица 7. Значения скоростей ( $W$ ) и  $T_{\text{макс}}$  фронтальной полимеризации комплекса  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{ААм} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры иницирования ( $d_{\text{обр}} = 1.2$  см)

$T_{\text{ст}}, \text{K}$	$w \cdot 10^2, \text{см/с}$	$T_{\text{макс}}, \text{K}$
413	4.8	488
433	4.8	483
353	4.1	483
473	4.2	483

Кинетические исследования показали очень высокую активность во фронтальной полимеризации акриламидного комплекса Pd(II), для которого температура

зажигания (353-373 К) оказалась гораздо ниже, чем для других комплексов. При более высоких температурах (423-443 К) также наблюдается режим горения. Несмотря на различные экспериментальные попытки, не удается подобрать условия полимеризации во фронтальном режиме для Cu(II)-AAm комплекса. Вероятно, это связано с особенностями как пространственной (см. выше), так и электронной структуры данного комплекса. Определяющими факторами являются значительное удаление двойных связей в кристаллической решетке, что не позволяет реализоваться самораспространяющемуся процессу, с одной стороны, и легкость восстановления Cu(II) → Cu(I) с участием образующихся радикалов, с другой. Иными словами, реакция роста цепи не конкурентноспособна.

Детальное исследование механизма полимеризации показало, что этому процессу предшествует фазовый переход – плавление металломономера. При этом сочетание эндотермических и экзотермических процессов, возникающих вблизи фронта реакции приводит к брутто-экзотермическим эффектам, что в конечном итоге поддерживает фронтальный режим химического превращения. О высокой экзотермичности реакции полимеризации акриламидных комплексов свидетельствуют и термодинамические характеристики (табл. 8).

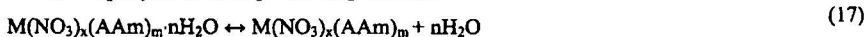
Таблица 8. Термодинамические характеристики реакции полимеризации CoAAm (p=0.1 МПа)

T, К	$-\Delta H_{pol}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta S_{pol}^{\circ}$ , Дж/К·моль	$-\Delta G_{pol}^{\circ}$ , кДж/моль
0	292	0	292
100	294	40	290
200	297	62	285
298.15	294	51	279
300	294	50	279

О механизме фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров. В ходе фронтальной полимеризации методом масс-спектропии установлено частичное выделение N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> и паров H<sub>2</sub>O. Важно, что элементный состав продуктов фронтальной полимеризации почти таков же, что и состав мономера. Это свидетельствует о незначительном вкладе газовой выделении в состав конечных продуктов. Радикальный характер полимеризации во фронтальном режиме исследуемых комплексов подтвержден специальными опытами с добавлением в систему ловушек радикалов (антрацен, гидрохинон), которые ингибировали процесс при 0.5% концентрации. Важно отметить, что некоординированный AAm, а также хлориды, бромиды, перхлораты переходных металлов в аналогичных условиях не полимеризуются.

Общий анализ картины наблюдаемых превращений во фронте для акриламидных комплексов нитратов металлов указывает на саморегулирующийся характер системы и позволяют сделать ряд предположений относительно механизма полимеризации. Внесение теплового возмущения (T<sub>1</sub> > 393 К) приводит

к распаду незначительного, но достаточного для инициирования, количества нитрогрупп с образованием свободнорадикальных частиц  $\text{NO}_2$ . Появление  $\text{NO}_2$  в системе возможно также за счет частичного гидролиза нитратных комплексов водой, образующейся при дегидратации.



Скорее всего, процесс выделения молекулы воды и формирования частиц  $\text{NO}_2$  носят согласованный характер (схема 1, а, б):  $\text{NO}_2$  занимает координационную вакансию в координационной сфере  $\text{Co}^{2+}$ , образующуюся после удаления одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Образование иницирующих частиц осуществляется в координационной сфере шестикординированного металла, что существенно облегчает энергетические затраты, необходимые для раскрытия кратной связи одной из акриламидных групп (с). Рост цепи осуществляется через предварительное  $\pi$ -координирование двойной связи мономера (б, в) с атомом  $\text{Co}$  (одновременно этим достигается и 6-координированное состояние его). Серия таких последовательных превращений с вовлечением соседних структурно организованных молекул металломономера приводит к формированию металлополимерной цепи (з).

Качественный фазовый анализ методом рентгеновской дифрактометрии с разрешением по времени в режиме полимеризационной волны показал (рис. 12), что до 323 К изменений дифракционной картины, характерной для исходного кристаллического мономера, не происходит. Выше этой температуры появляются слабые рефлексы, указывающие на зарождение новой фазы. Конечная рентгенограмма соответствует аморфному полимеру, вместе с тем на спектре имеется хорошо выраженный пик при 14.5 град., который согласуется с соответствующим пиком в мономере и указывает на некоторую кристалличность формирующегося продукта. Проведенные исследования указывают на стадийность термического превращения в анализируемой системе: исходный мономер вначале теряет одну молекулу воды с образованием фазы 1, отщепление второй молекулы воды приводит к формированию безводной фазы 2 и далее идет процесс полимеризации.

Дегидратация мономера в специальных условиях при 343 К в течение 12 ч сопровождается потерей веса, соответствующей отщеплению 2-х молекул воды. Рентгенограмма этого образца аналогична той, полученной в ходе температурного рентгенофазового исследования.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что полимеризация МСМ является уникальным методом синтеза металлополимеров, у которых каждое мономерное звено включает эквивалент металла. Несмотря на присутствие в молекуле МСМ специфического заместителя в виде металлогруппировки, находящейся в непосредственной близости с кратной

связью, последняя сохраняет способность к раскрытию и участию в реакциях роста полимерной цепи.

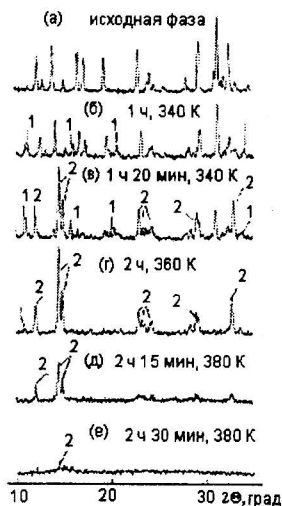
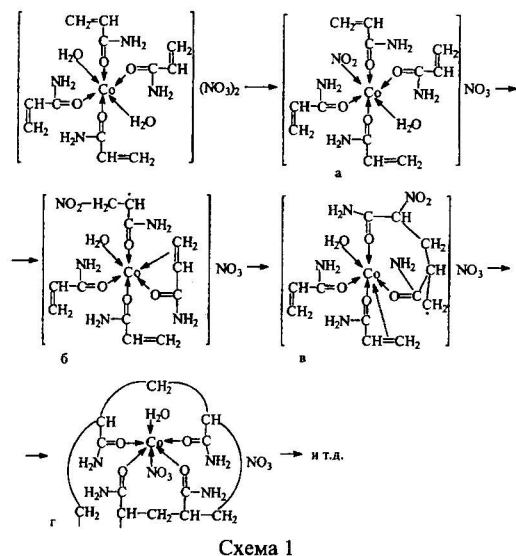


Рис. 12. Рентгенограммы образцов акриламидного комплекса нитрата Со(II): а – исходный мономер, б, в

– появление фазы 1, г – безводная фаза 2, д – смесь фазы 2 и полимерного продукта, е – полимерный продукт

### Термические превращения металлосодержащих мономеров как полимеропосредованный синтез металлополимерных нанокомпозитов

Нами разработан оригинальный подход, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки *in situ* и основанный на реакциях гомо- и сополимеризации МСМ в твердой фазе и последующем контролируемом термоллизе формирующихся металлополимеров. Хотя синтез высокодисперсных металлов и (или) их оксидов при термическом разложении солей органических кислот в твердой фазе, в частности, формиатов, ацетатов, оксалатов достаточно широко используется в практике, вопросы, связанные с соотношением кинетических параметров твердофазного превращения такого типа соединений и уровнем дисперсности их продуктов, т.е. границы возможностей управления их дисперсностью, до настоящего времени являются актуальными. Проведенные ранее исследования термического разложения акрилатов некоторых металлов в режиме термического анализа на воздухе и в инертной атмосфере<sup>3</sup> дают лишь качественную картину превращений,

<sup>3</sup> A. Gronowski, Z. Wojtczak. J. Therm Anal., 1983. V.26. P. 233; 1990. V. 36. P. 2357.



происходящих при их термоллизе. Для понимания этих процессов необходимы комплексные кинетические исследования.

*Кинетические закономерности термоллиза металлосодержащих мономеров.* Наиболее полную информацию о влиянии различных факторов как на кинетику, так и на дисперсность образующихся продуктов удается получить при изотермических исследованиях термического распада МСМ в самогенерируемой атмосфере. Термические превращения МСМ изучены для ряда непредельных карбоксилатов металлов - акрилатов меди(II) ( $\text{CuAcr}_2$ ), кобальта(II) ( $\text{CoAcr}_2$ ), никеля(II) ( $\text{NiAcr}_2$ ), полиядерного оксоакрилата Fe(III) ( $\text{Fe}_3\text{OAcr}_6$ ), сокристаллизатов акрилатов металлов с атомным соотношением Fe:Co равным 1:0.8 ( $\text{FeCoAcr}$ ) и 2:1 ( $\text{Fe}_2\text{CoAcr}$ ), Fe:Ni=2:1 ( $\text{Fe}_2\text{NiAcr}$ ), (мет)акрилатных и фумаратных производных Hf(IV), малеинатов Co(II)  $\text{Co}[\text{OOCCH}=\text{CHCOO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CoMal}$ ) и Fe(III)  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})[\text{OOCCH}=\text{CHCOOH}]_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Fe}_3\text{OHMal}_6$ ) а также для акриламидного комплекса нитрата Co(II) ( $\text{CoAAm}$ ). Термолиз исследованных соединений сопровождается газовыделением и потерей массы образцов, что обусловлено дегидратацией и последующими термическими превращениями дегидратированных соединений. Эти процессы протекают последовательно в разных температурных областях. При температурах  $T_{\text{term}} < 473$  K происходит **дегидратация** мономерных кристаллогидратов. По данным DTA-, TG-, DTG-исследований дегидратация акрилатов протекает при  $T_{\text{term}} = 353\text{--}487\text{K}$  ( $\text{Fe}_3\text{OAcr}_6$ ), 413–453 ( $\text{CoAcr}_2$ ), 373–473 K ( $\text{NiAcr}_2$ ), малеинатов при 393–433 K ( $\text{CoMal}$ ) и 373–433 K ( $\text{Fe}_3\text{OHMal}_6$ ), для акриламидного комплекса  $\text{CoAAm}$  при 328–362 K. Повышение температуры дегидратированного мономера до  $T_{\text{term}} = 473\text{--}573$  K приводит к **твердофазной полимеризации**. В этой температурной области наряду с незначительной потерей массы образцом ( $\ll 10$  мас.%) наблюдается небольшое газовыделение. В случае акрилатов и малеинатов металлов основной вклад вносят  $\text{CO}_2$  и пары  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  и  $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ , соответственно, конденсирующиеся на стенках реактора при комнатной температуре. Это подтверждается данными ИК- и масс-спектроскопии. Характерные температурные области полимеризации  $T_{\text{polym}}$ , согласно данным ТА, составляют ~543 K ( $\text{CoAcr}_2$ ), ~563 K ( $\text{NiAcr}_2$ ), ~510 K ( $\text{CuAcr}_2$ ), ~518 K ( $\text{Fe}_3\text{OAcr}_6$ ), 488–518 K ( $\text{CoMal}$ ), ~518 K ( $\text{Fe}_3\text{OHMal}_6$ ). В ходе полимеризации происходят изменения в ИК спектрах поглощения дегидратированного мономера, связанные с падением интенсивности полосы поглощения валентных мод связи  $\text{C}=\text{C}$  и сближением частот поглощения валентных мод связи  $\text{C}=\text{O}$ , приводящее к появлению одной уширенной полосы поглощения в области  $1540\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ . При  $T_{\text{term}} > 523$  K (для акрилата Cu(II)  $T_{\text{term}} > 453$  K) термополимеризованные образцы подвергаются интенсивному газовыделению (основное газовыделение). Кинетические закономерности **процесса термоллиза** в изотермическом режиме и в самогенерируемой атмосфере изучены для  $\text{CuAcr}_2$  ( $< T_{\text{term}} > = 363\text{--}513$  K),  $\text{CoAcr}_2$  (623–663 K),  $\text{NiAcr}_2$  (573–633 K),  $\text{Fe}_3\text{OAcr}_6$  (473–643 K),  $\text{FeCoAcr}$  (613–633 K),  $\text{Fe}_2\text{CoAcr}$  (613–633 K),  $\text{Fe}_2\text{NiAcr}$  (603–643 K),  $\text{CoMal}$  (613–643 K),  $\text{Fe}_3\text{OHMal}_6$  (573–643 K),  $\text{CoAAm}$  (463 – 553 K). Скорость газовыделения  $W = d\eta/dt$  монотонно падает с ростом степени превращения  $\eta = \Delta\alpha_{\Sigma}$ ,

$1/\Delta\alpha_{\Sigma,f}$ , где  $\Delta\alpha_{\Sigma,i} = \alpha_{\Sigma,i} - \alpha_{\Sigma,0}$ ,  $\Delta\alpha_{\Sigma,f} = \alpha_{\Sigma,f} - \alpha_{\Sigma,0}$ ,  $\alpha_{\Sigma,i}$ ,  $\alpha_{\Sigma,f}$  и  $\alpha_{\Sigma,0}$  соответственно, конечное, текущее и начальное число молей выделившихся газообразных продуктов на 1 моль исходного образца при комнатной температуре. Кинетика газовой выделения  $\eta(\tau)$  в общем виде (до  $\eta \leq 0.95$ ) удовлетворительно аппроксимируется уравнением для двух параллельных реакций:

$$\eta(\tau) = \eta_{1f}[1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{1f})[1 - \exp(-k_2\tau)] \quad (20)$$

где  $\tau = t - t_0$  ( $t_0$  – время прогрева образца,  $\eta_{1f} = \eta(\tau)|_{k_2 \rightarrow 0, k_1 \rightarrow \infty}$ ,  $k_1, k_2$  – эффективные константы скорости.

Параметры  $k_1, k_2, \eta_{1f}$  и  $\Delta\alpha_{\Sigma,f}$  зависят от  $T_{\text{term}}$ :

$$\eta_{1f}, \Delta\alpha_{\Sigma,f} = A \exp[-E_{a,eff}/(RT_{\text{term}})] \quad (21)$$

$$k_{eff} = k_{0,eff} \exp[-E_{a,eff}/(RT_{\text{term}})] \quad (22)$$

где  $A, k_{0,eff}$  предэкспоненциальный множитель,  $E_{a,eff}$  – эффективная энергия активации.

Начальная скорость газовой выделения  $W_{\tau=0} = W_0$  равна

$$W_0 = \eta_{1f}k_1 + (1 - \eta_{1f})k_2 \quad (23)$$

Уравнениями (20) и (23) описывается кинетика газовой выделения  $\text{NiAc}_2$ ,  $\text{FeCoAc}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoAc}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiAc}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{OHMal}_6$ . При  $k_2 \approx 0$ ,  $\eta_{1f} \rightarrow 1$

$$\eta(\tau) \approx 1 - \exp(-k_1\tau) \quad (24)$$

$$W_0 \approx k_1 \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25) описывают кинетику газовой выделения при термических превращениях акрилата  $\text{CoAc}_2$  и  $\text{CoMal}$  (рис. 13). В соответствии с  $W_0$  (табл. 8), исследованные акрилаты металлов можно расположить в ряд по уменьшению реакционной способности к газовой выделению:  $\text{Cu} \geq \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ .

*Состав газообразных и твердофазных продуктов термолитиза МСМ.* Основным газообразным продуктом превращения исследованных акрилатов и малеинатов металлов, их сокристаллизатов является  $\text{CO}_2$ . Это подтверждается ИК-спектроскопическими и масс-спектрометрическими наблюдениями. В значительно меньшем количестве выделяются  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , а также конденсирующиеся при  $T_{\text{room}}$  пары  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ,  $\text{HOCH}=\text{CHCOOH}$  – продукты пиролиза соответствующих комплексов. Наряду с перечисленными газообразными продуктами обнаружен  $\text{CH}_4$  в случае  $\text{CoAc}_2$  (следы) и  $\text{NiAc}_2$  (соизмеримые с  $\text{CO}_2$  количества). В продуктах превращения  $\text{CuAc}_2$  в измеримых количествах образуется  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

*Состав твердофазных продуктов.* Количественные наблюдения за эволюцией в ходе превращения ИК-спектров поглощения твердых продуктов термолитиза исследованных карбоксилатов позволяют говорить о декарбоксилировании металлосодержащих фрагментов и появлении сопряженных  $\text{C}=\text{C}$ -связей. Электроно-микроскопические исследования конечных продуктов термолитиза МСМ показали, что для них характерна морфологически близкая картина: наблюдаются электронно-плотные частицы, распределенные в менее электронно-плотной матрице. Частицы имеют форму близкую к сферической, обладают узким распределением по размерам и присутствуют как индивидуально, так и в виде

агрегатов из 3 – 10 частиц (рис. 14). Наноразмерные частицы располагаются в матрице достаточно однородно со средним расстоянием центров частиц друг от друга 8–10 нм.

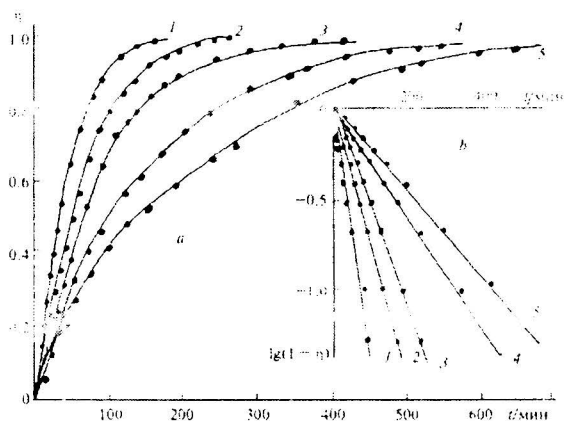
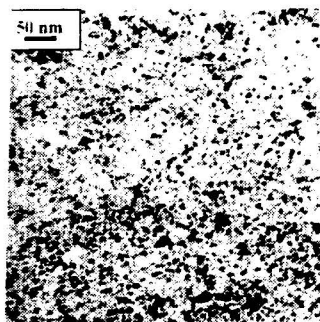


Рис. 13. Кинетика газовыделения  $\eta(t)$  (а) и полулогарифмическая анаморфоза  $[\lg(1-\eta), t]$  (б) для процесса термолитза малениата Co(II) (CoMal) в самогенерируемой атмосфере. 1 – 653 K, 2 – 643 K, 3 – 633 K, 4 – 623 K, 5 – 613 K.

В случае CoMal наряду с наноразмерными сферическими частицами одновременно наблюдаются относительно крупные агрегаты в виде кристаллов кубической формы с размерами 10 – 20 нм. Важно еще отметить, что средний размер частиц, формирующихся в ходе термических превращений неперелых карбоксилатов металлов ниже наблюдаемого для продуктов термопревращений перелых карбоксилатов металлов (рис. 15).

а)



б)

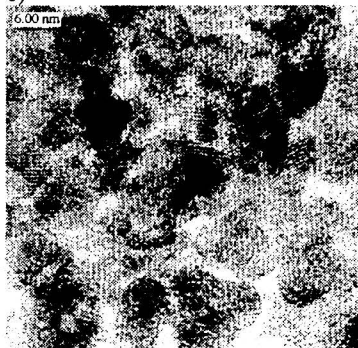


Рис. 14. Электронно-микроскопические снимки продуктов термолитза акрилата Co(II) (а) и Fe<sub>2</sub>CoAcr (б) при 643 K.

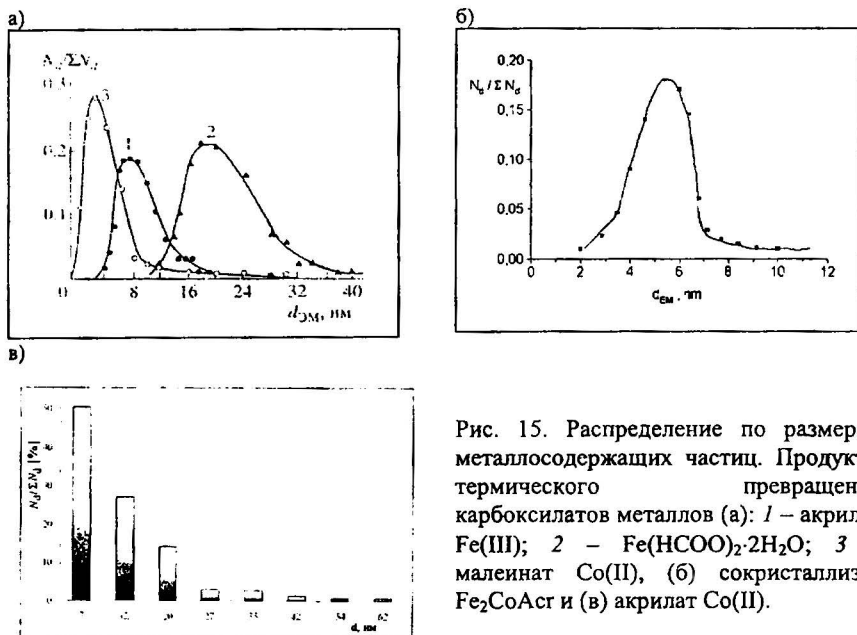


Рис. 15. Распределение по размерам металлосодержащих частиц. Продукты термического превращения карбоксилатов металлов (а): 1 – акрилат  $\text{Fe(III)}$ ; 2 –  $\text{Fe(HCOO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – малеинат  $\text{Co(II)}$ , (б) сокристаллизат  $\text{Fe}_2\text{CoAcг}$  и (в) акрилат  $\text{Co(II)}$ .

*Кинетические схемы и реакции термических превращений металлосодержащих мономеров.* Термические превращения металлосодержащих мономеров, как показано выше, связаны со следующими тремя последовательными макростадиями: (1) дегидратация кристаллогидратов мономеров ( $T_{\text{term}} < 423 \text{ K}$ ) с одновременной перестройкой лигандного окружения, сопровождающегося выделением части карбоксилатных лигандов (акриловой и малеиновой кислот, соответственно); (2) твердофазная полимеризация перестроившегося дегидратированного мономера ( $T_{\text{term}} \approx 453 - 493 \text{ K}$ ); (3) декарбоксилирование образовавшегося (со)полимера при высоких температурах ( $T_{\text{term}} > 473 \text{ K}$ ).

О термической стабильности металлокарбоксилатов можно судить по относительной прочности межатомных связей  $\text{M-O}$  и  $\text{C-O}$  в их кристаллохимической структуре. Как обсуждалось выше, длины связей  $\text{M-O}$  и  $\text{C-O}$  в пределах координационного полиэдра могут существенно различаться, что свидетельствует об их энергетической неравноценности. По данным ИК-спектроскопии дегидратированных мономеров, в ходе дегидратации основное структурное звено МСМ, в целом, сохраняется. Но при этом деидентность определенной части непредельных лигандов может изменяться и, подобно безводным карбоксилатам предельных кислот<sup>4</sup>, они в кристаллической структуре

<sup>4</sup> М.А.Порай-Кошиц. В кн. *Итоги науки и техники. Кристаллохимия. Т.15* (Под ред. Э.А. Гилянской). ВИНТИ, Москва, 1981. С. 3-129

начинают одновременно выполнять и роль лиганда, и функцию отсутствующего сольвата.

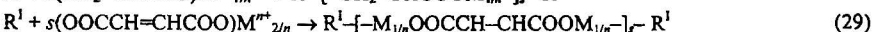
Увеличение дентатности лигандов приводит к искажению кислородного окружения металла с соответствующим изменением расстояний М–О и С–О в структуре и, следовательно, к изменению их прочности. В частности, на энергетическую неравноценность связей М–ООССН=СН<sub>2</sub> в Fe<sub>3</sub>OAcг<sub>6</sub> указывает зависимость выхода осколочных СН<sub>2</sub>=СНСОО-ионов от напряжения ускоряющего поля в масс-спектрометрических исследованиях при фрагментации иона [Fe<sub>3</sub>O(СН<sub>2</sub>=СНСОО)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. В масс-спектре при U = 400 В ионы с m/z = 539, 468, 397 соответствуют отрыву одной, двух и трех СН<sub>2</sub>=СНСОО-групп, а ион с m/z = 341 отвечает отрыву молекулы Fe(СН<sub>2</sub>=СНСОО)<sub>3</sub> от молекулярного иона [Fe<sub>3</sub>O(СН<sub>2</sub>=СНСОО)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

С повышением уровня тепловых колебаний решетки дегидратированного мономера (при повышении температуры) весьма вероятен разрыв наиболее слабых связей М–О с образованием моно- или бирадикалов лигандов: СН<sub>2</sub>=СНСОО<sup>•</sup> в случае акрилатов и <sup>•</sup>ООССН=СНСОО<sup>•</sup> в случае малеинатов. Взаимодействие этих радикалов с акрилатными или малеинатными металлосодержащими фрагментами приводит к появлению соответствующих кислот и радикала R с обедненной водородом акрилатной (малеинатной) группой:

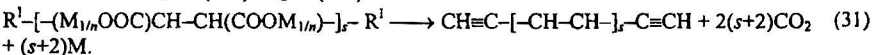
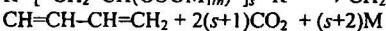
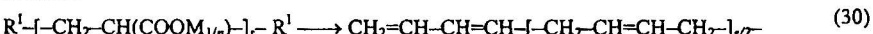


где RH = (СН<sub>2</sub>СНСОО)M<sup>n+</sup><sub>1/n</sub>, R<sup>1</sup> = (СНСНСОО)M<sup>n+</sup><sub>1/n</sub> (в случае акрилата); RH = (СНСОО)<sub>2</sub>M<sup>n+</sup><sub>2/n</sub>, R<sup>1</sup> = (ССОО)<sub>2</sub>M<sup>n+</sup><sub>1/n</sub> (в случае малеината).

Образовавшийся радикал R<sup>1</sup> участвует в реакции роста и обрыва цепи с образованием полимера сетчатого или линейного строения:

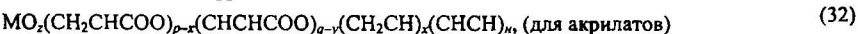


С повышением температуры металлосодержащие группы сформировавшегося полимера подвергаются декарбоксилированию с образованием металла и (или) его оксида:



Дополнительная термополимеризация с участием кратных связей в составе декарбоксилированных продуктов, вероятно, способствует возникновению сетчатых сшитых структур, на что указывает отсутствие растворимости продуктов реакции в органических растворителях.

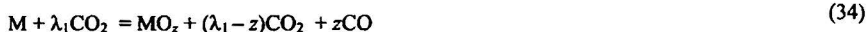
Таким образом, в общем виде изменение состава твердого продукта в ходе термического превращения акрилатов и малеинатов металлов можно записать в виде долей С–Н–О-фрагментов.



$$\text{MO}_x(\text{=CHCOO})_{2p-x}(\text{=CCOO})_{2q-x}(\text{=CH-})_x(\text{=C-})_n, \text{ (для малеинов)} \quad (33)$$

где  $x = y = z = 0$  ( $z \neq 0$  в случае акрилата и малеината железа (III)),  $p$  и  $q$  – соответственно количество внутривещных и концевых, обедненных водородом групп ( $p + q = 1$ ).

Наиболее вероятный путь формирования оксидов металлов – это реакции окисления.



На основании решений уравнений материального баланса с использованием количественных данных по газовой выделению, потере массы образцом, низкотемпературному фракционированию и масс-спектральному анализу газообразных продуктов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , и  $\text{CO}$  рассчитаны состав и выходы продуктов термолитического разложения анализируемых МСМ.

**Эволюционные превращения в ходе термолитического разложения неопределенных  $\mu$ -оксикарбоксилатов  $\text{Fe(III)}$  как моделей центров зародышеобразования.** Особенности детальной эволюции превращения оксикарбоксилатов металлов в процессе термолитического разложения получены на примере анализа характера изменений структуры ближнего порядка около атомов металла в металлосодержащих фрагментах на примере термического поведения удобных моделей – кристаллогидратов железокластерных оксикарбоксилатов неопределенных моно- и дикарбоновых кислот. В частности, важным для понимания механизма термических превращений этих соединений являются вопросы о возможности включения металлокластерной группы мономера в образующийся при термолитическом разложении полимер и характер их превращения в процессе декарбоксилирования, а именно, на какой из стадий термолитического разложения происходит деструкция железосодержащего кластера как начальная стадия гетерогенного зародышеобразования наночастиц в металлополимерных системах, сопровождается ли этот процесс образованием связей металл-металл и т.п. Для полиядерного оксокомплекса малеината  $\text{Fe(III)}$  уже на ранних стадиях его термических превращений происходит отщепление трех молекул кристаллизационной воды и трех молекул малеиновой кислоты, сопровождающееся перестройкой лигандного окружения атомов  $\text{Fe}$ .

На возможность протекания такого элиминирования указывают также результаты масс-спектрометрического исследования  $\text{Fe}_3\text{OHMal}$ . Пик в масс-спектре с максимальной величиной  $m/z$  525 соответствует иону  $\text{Fe}_3\text{O}[\text{OOCCH=CHCOO}]_3^+$ . Для изучения эволюции структуры ближнего порядка около атомов  $\text{Fe}$  в ходе изотермического разложения  $\text{Fe}_3\text{OHMal}$ , были проведены EXAFS-исследования твердофазных продуктов термолитического разложения с разной потерей массы образцом ( $\Delta m$ , % вес.) в двух режимах превращения  $\text{Fe}_3\text{OHMal}$ . В первом случае разложение осуществляли при разных температурах  $T_{\text{exp}}$ , но близких временам термолитического разложения  $t_{\text{term}}$ : 393 К ( $t_{\text{term}} = 40$  мин.,  $\Delta m = 6,2$  % мас., образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-a}$ ), 438 К (75 мин., 21,7 % мас., образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-b}$ ), 513 К (45 мин., 34,5 % мас., образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-в}$ ). Согласно данным термического анализа, потери массы образцом соответствовали областям дегидратации ( $\text{Fe}_3\text{OHMal-a}$ ), полимеризации дегидратированного мономера ( $\text{Fe}_3\text{OHMal-b}$ ) и начальному этапу

декарбоксилирования образовавшихся полимерных металлокарбоксилатных фрагментов ( $\text{Fe}_3\text{OHMal-в}$ ). В другом случае EXAFS-исследования выполнены при постоянной температуре  $T_{\text{exp}} = 643 \text{ K}$ , но разных временах термолита  $t_{\text{term}} = 5, 7, 22$  и 95 мин. Они соответствовали потере массы образцами с разной степенью превращения  $\eta_{\Delta\alpha}$ : ( $\Delta t = 46,8 \text{ \% мас.}$ ,  $\eta_{\Delta\alpha} = 0.50$ , образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-г}$ ), (48,2; 0.57,  $\text{Fe}_3\text{OHMal-д}$ ), (54,2; 0.74,  $\text{Fe}_3\text{OHMal-е}$ ), (57,1; 1.0,  $\text{Fe}_3\text{OHMal-ж}$ ). Параметры модуля трансформаты Фурье (МТФ) и структурные характеристики, полученные из EXAFS-спектров К-края поглощения Fe, для образцов  $\text{Fe}_3\text{OHMal-а}$  –  $\text{Fe}_3\text{OHMal-ж}$  представлены в табл. 9.

Термические превращения  $\text{Fe}_3\text{OHMal}$  связаны со следующими процессами: дегидратация комплекса с одновременной перестройкой лигандного окружения, сопровождающиеся выделением малеиновой кислоты и полимеризацией перестроившегося мономера.

Таблица 9. Структурные данные и параметры МФО для ближайших координационных сфер (КС) атома Fe в  $\text{Fe}_3\text{OHMal}$ , продуктах термолита и соединениях-стандартах.

Соединение ( $T_{\text{exp}}$ ; $\Delta t$ , мас. %)	Номер КС, j	Параметры МТФ		Структурные данные				КС
		$r_j^a$ , нм	$\phi_j^b \cdot 10^3$ , нм <sup>-1</sup>	$R_j$ , нм	$N_j$	$\sigma_j^c \cdot 10^{-4}$ , нм <sup>2</sup>	$^d Q$ , %	
$\text{Fe(асас)}_3$	1	0.147	3.6	0.202 (0.200)	6.0 (6.0)	0.27	2	Fe–O
	–	0.216	0.6	–	–	–	–	п.м.
	2	0.254	0.6	(0.295)	(5.4)	–	–	Fe–C
	3	0.292	1.2	(0.333)	(4.2)	–	–	Fe–C
$\text{Fe}_3\text{OHMal}$ ( $T_{\text{комн.}}$ )	1	0.149	3.2	0.203	5.0	0.22	1.7	Fe–O
	2	–	–	0.194	1.0	0.33		Fe–O <sub>μ</sub> *
	3	0.293	1.2	0.329	2.0	0.23		Fe–Fe
$\text{Fe}_3\text{OHMal-а}$ (393 K; 6.2)	1	0.155	3.00	0.205	4.0	0.39	0.3	Fe–O
	2	–	–	0.186	1.0	0.15		Fe–O <sub>μ</sub>
	3	0.294	1.1	0.336	2.0	0.92		Fe–Fe
$\text{Fe}_3\text{OHMal-б}$ (438 K; 21.7)	1	0.155	2.8	0.205	4.0	0.37	0.5	Fe–O
	2	–	–	0.182	1.0	0.35		Fe–O <sub>μ</sub>
	3	0.300	1.0	0.342	2.0	0.70		Fe–Fe
$\text{Fe}_3\text{OHMal-в}$ (513 K; 34.5)	1	0.155	2.2	0.207	3.5	0.52	2	Fe–O/C
	3	0.294	0.3	–	–	–		Fe–O/C
$\text{Fe}_3\text{OHMal-г}$ (643 K; 46.8)	1	0.152	1.5	0.205	2.5	0.53	1.2	Fe–O/C
	–	0.217	0.3	–	–	–		п.м.
	2	0.267	0.2	0.297	–	–		–
$\text{Fe}_3\text{OHMal-д}$ (643 K; 48.2)	1	0.150	1.5	0.204	3.0	0.67	1.7	Fe–O
	2**	0.219	0.5	0.246	0.3	0.31		Fe–Fe
	2	0.262	0.4	0.292	–	–		+п.м. Fe–Fe
$\text{Fe}_3\text{OHMal-е}$ (643 K; 54.2)	1	0.148	1.6	0.203	3.0	0.70	2.5	Fe–O
	–	0.225	0.3	–	–	–		п.м.
	2	0.266	0.5	0.296	–	–		Fe–Fe
$\text{Fe}_3\text{OHMal-ж}$ (643 K; 57.1)	1	0.147	1.9	0.199	4.0	0.74	0.9	Fe–O
	–	0.213	0.3	–	–	–		п.м.

	2	0.264	1.1	0.294				Fe-Fe
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	0.149	2.1	(0.196)	3.0	—		Fe-O
				(0.208)	3.0	—		Fe-O
	2	0.261	2.1	(0.287)	1.0	—		Fe-Fe
				(0.296)	3.0	—		Fe-Fe

(\*) Указано расстояние от Fe до  $\mu\text{-O}$  (мостикового кислорода). (\*\*) Пик состоит из КС Fe-Fe и побочного максимума (п.м.) первой КС. \* Положение ( $r$ ) максимумов МТФ соответствует радиусам  $R$  координационных сфер ( $R = r + \alpha$ , где  $\alpha$  - фазовая поправка), их амплитуды ( $r^{\text{ф}}$ ) пропорциональны координационным числам ( $N$ ).  $^{\text{с}}$  Тепловая дисперсия межатомного расстояния, фактор Дебая-Веллера.  $^{\text{д}}$   $Q$  - значения целевой функции, характеризующей точность подгонки.

В скобках приведены данные, полученные из рентгеноструктурных исследований.

При этом происходит уменьшение КЧ с 6 до 5, но с сохранением трехъядерного фрагмента (образцы  $\text{Fe}_3\text{OHMal-a}$ ,  $\text{Fe}_3\text{OHMal-b}$ ). Как видно из данных табл. 14, амплитуда пика МТФ EXAFS-спектров  $\text{Fe}_3\text{OHMal-g-e}$ , соответствующих первой координационной сфере, уменьшается вдвое по сравнению со значением для  $\text{Fe}_3\text{OHMal-a}$ . Рассчитанное среднее КЧ для этих образцов  $N_1 \approx 3$ . Расстояние  $R_1$  для Fe-O уменьшается при переходе от  $\text{Fe}_3\text{OHMal-g}$  к  $\text{Fe}_3\text{OHMal-ж}$  от 0.205 до 0.199 нм. Для образца  $\text{Fe}_3\text{OHMal-d}$  ( $\Delta m = 48.2$  мас.%, глубина по газовой выделению  $\eta_{\Delta\alpha} = 0.57$ ) появляется пик с  $r = 0.246$  нм, что близко к расстоянию Fe-Fe в массивном металле ( $\alpha\text{-Fe}$ , 0.248 нм). Другой особенностью МТФ образцов  $\text{Fe}_3\text{OHMal-g-ж}$  является систематическое увеличение в ходе термоллиза амплитуды пика с  $r = 0.264$  нм, характерного для оксида Fe, что свидетельствует об окислении атомов Fe с возрастанием времени термоллиза. Одним из путей образования оксидов Fe, по-видимому, может быть реакция



на что указывает возрастание выхода CO в ходе превращения  $0(t_{\text{тем}} = 5 \text{ мин})$ , 0.12 (7), 0.23 (22), 0.53 (95).

Таким образом, на начальных стадиях декарбоксилирования происходит разрушение полиядерного карбоксилатного комплекса (образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-r}$ ) с образованием на определенном этапе связей Fe-Fe (образец  $\text{Fe}_3\text{OHMal-d}$ ). С увеличением времени термоллиза атомы Fe окисляются.

Динамика формирования металлосодержащих кластеров в полимерной матрице в ходе твердофазного термоллиза исследовалась также методами компьютерного моделирования в рамках модели диффузионно-контролируемой агрегации. Определяющими алгоритмами модели являются распад реакционных металлосодержащих групп полимера, твердофазная диффузия частиц, диссоциация кластеров. Наблюдения за кинетикой накопления и расходования индивидуальных кластеров показали, что кластерообразование представляет собой последовательно-параллельный процесс превращений. При постоянных параметрах превращения по мере увеличения относительного времени ( $Z$ ) формирования кластеров происходит эволюция спектра распределения частиц по размерам.



Во-первых, при возрастании  $Z$  происходит смещение спектра распределения  $J(N)$  в сторону больших значений  $N$ . Так, при  $Z \leq 5$  максимально достижимые размеры кластеров меньше  $N = 1000$ , но уже при  $Z \geq 10$  размер кластеров  $N > 1000$ , а при  $Z = 100$  величины  $N$  достигают  $\approx 1500$ . Во-вторых, по мере увеличения  $Z$  наблюдается упрощение спектра распределения  $J(N)$ : при  $Z = 100$  исчезают частицы с малыми значениями  $N$  и распределение  $J(N)$  уже близко к бимодальному с максимумами при  $N \approx 540-550$  и  $N \approx 1540$  (реальное время проведения компьютерного эксперимента в случае  $Z = 100$  составляло более 6 часов). Это свидетельствует о том, что по мере роста времени кластерообразования вероятность диссоциации кластеров с образованием моночастиц падает вследствие роста среднего размера кластеров, а образующиеся моночастицы практически сразу реагируют с образованием наноразмерных частиц большего размера.

Уменьшение скорости распада реакционных металлосодержащих групп полимера  $W_1$  (например, увеличение энергии активации термоллиза полимера  $E_a$  относительно базового значения) при прочих равных начальных условиях приводит к возрастанию характерного времени его превращения, что, в свою очередь, приводит к падению скорости появления моночастиц и, как следствие, к возрастанию времени формирования кластеров до заданного размера. Наоборот, с увеличением скорости распада полимера возрастает скорость появления моночастиц с последующим формированием поличастиц малого состава. Изменение параметрических характеристик скорости твердофазной диффузии, определяющих перенос моночастиц, образующихся кластеров и, в значительной мере их рост, показало, что уменьшение скорости диффузии от  $W_{D,N} = 1.0 \cdot 10^{-15}$  частиц $\cdot$ м $^2$  $\cdot$ с $^{-1}$  до  $W_{D,N} = 1.0 \cdot 10^{-19}$  частиц $\cdot$ м $^2$  $\cdot$ с $^{-1}$  приводит к эволюции спектра распределения частиц по размерам в сторону малых кластеров. При  $W_{D,N} = 1.0 \cdot 10^{-19}$  частиц $\cdot$ м $^2$  $\cdot$ с $^{-1}$  скорость твердофазной диффузии становится лимитирующим фактором.

### **Молекулярная и структурная организация получаемых металло(со)полимеров и нанокompозитов**

Структурная организация металло(со)полимеров определяется уникальным сочетанием свойств металлосодержащего координационного полиэдра, полифункциональным характером исходной мономерной соли и разнообразием природы меж- и внутримолекулярных связей полимерных цепей. Несмотря на регулярную, преимущественно синдиотактическую структуру и развитую систему межмолекулярных взаимодействий, большинство образующихся металло(со)полимеров имеет аморфную структуру. Это связано, вероятно, с большим числом поперечных связей и ионных групп, приводящих к увеличению жесткости цепей полимера, и вследствие этого затрудняющих их упаковку.

**Состав и строение металло(со)полимеров.** Металлосодержащие полимеры – порошкообразные вещества растворимые в этаноле, ДМФА, смеси метанол-хлороформ (1:1 об.) (Ti(Zr)(IV)-содержащие полимеры) и нерастворимые в органических растворителях (гомо- и сополимеры (мет)акрилатов металлов) или

набухающие в воде и полярных растворителях (полиакриламидные комплексы). Среднечисленные молекулярные массы для растворимых  $Ti(IV)$ -содержащих сополимеров  $M_n = 30800-60800$ . Средневязкостные молекулярные массы  $\bar{M}_\eta$  для полиакриламидных комплексов  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Cd(II)$  составили 121000, 73300 и 61500, соответственно, для полиакрилатов  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  – 18800-33600. По данным элементного анализа содержание металла в полиакрилатах соответствует расчетным значениям. Для большинства исследуемых МСМ валентное состояние и координация металла в ходе полимеризационных превращений не претерпевают изменения.

Полимеризация и сополимеризация солей неперелых кислот представляет уникальную возможность одностадийного синтеза **иономерных полимеров**. Например, (со)полимеры акрилатов меди  $Cu(II)$ , а также гомополимеры и гетерометаллические сополимеры, получаемые в условиях сдвиговых деформаций и пластического течения обнаруживают сильные обменные взаимодействия. Конформационные изменения в макроцепях создают благоприятные условия для формирования **мультиплетных и кластерных доменных структур**.

Обоснованы пути формирования и выявлены **основные типы разноразности** в металло(со)полимерах. Это разноразность, вызванная элиминированием металлоруппировки в ходе полимеризации или обусловленная различной степенью окисления *d*-металлов (димеры одно- и двухвалентной меди в полиакрилате меди( $II$ )), аномалии в цепях металлополимеров, вызванные многообразием химического связывания металла с полимеризуемым лигандом (образование монокислотных карбоксилатных групп при полимеризации полиядерного оксоакрилата  $Cr(III)$ ), экстраординация (различные пространственное и электронное строение полиэдра) как один из видов аномалий (например, высокая асимметрия ближайшего окружения и спин-решеточная релаксация характерны для ионов  $Fe(III)$  в полимерных оксоакрилате и малеинате  $Fe(III)$ ), ненасыщенность металлополимеров (до 22-49% остаточных двойных связей) и их структурирование. Некоторые из указанных типов разноразности вносят существенный вклад в структуру и служат специфическими рычагами управления составом и свойствами формирующихся металлополимеров, другие же носят лишь гипотетический характер. Принципиальные же из них заключаются в самой цели - необходимости выбора условий, при которых в полимер вводится металлоруппировка.

**Микроструктура металлополимерных нанокомпозигов.** Термические превращения металлосодержащих мономеров в твердой фазе включают самосогласованные процессы формирования и стабилизации высокодисперсных частиц *in situ*. Согласно данным электронно-микроскопических исследований для твердофазных продуктов термолита характерна морфологически одинаковая картина: в образцах присутствуют электронно-плотные частицы с формой близкой к сферической, с узким распределением по размерам и достаточно равномерно распределенные по пространству менее электронно-плотной полимерной матрицы. Так, продукты термолита акриламидного комплекса нитрата  $Co(II)$  представляют

наноразмерные частицы Co, капсулированные в полимерной матрице (рис. 16). В зависимости от  $T_{\text{exp}}$  (673, 873 и 1073 К) средние размеры частиц составляют 5, 7 и 21 нм, соответственно. Дифрактограммы (рис. 17) продуктов термоллиза CoAAm, полученных при 643 и 873 К соответствуют ГЦК  $\beta$ -фазе кобальта с параметром решетки  $a_1 = 3.54470 \text{ \AA}$ . В случае продукта термоллиза при 1073 К имеются две фазы: металлического Co ( $a_1 = 3.5447 \text{ \AA}$ ) и  $\text{CoC}_x$  ( $a_2 = 3.61265 \text{ \AA}$ ).

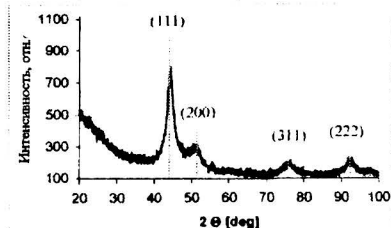
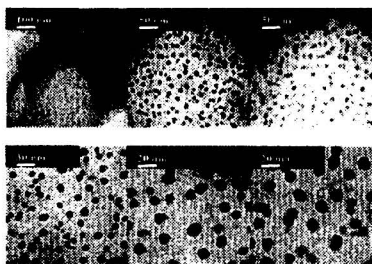


Рис.16. ПЭМ-фотографии продукта термоллиза CoAAm, полученного при температурах 773 К  
Рис. 17. Рентгеновская дифрактограмма продукта термоллиза CoAAm, полученного при температурах 673 К

Совокупность экспериментальных данных позволяет нам заключить, что наночастицы в такой системе имеют характерную структуру «ядро-оболочка», которая включает в себя *металлосодержащее ядро* и поверхностный слой – *полимерную оболочку* (рис. 18). Следует отметить, что наночастицы металлов со структурой «ядро-оболочка» в последнее время являются объектами многочисленных исследований, и в первую очередь, внимание к ним обусловлено возможностью сочетания различных свойств (магнитных, электрических, оптических) в одной наночастице путем изменения состава и числа слоев. Преимущество разработанного нами подхода для получения нанокомпозитов со структурой «ядро-оболочка» заключается в том, что формирование наночастицы и стабилизирующей ее оболочки происходит одновременно в момент образования, *in situ*, в одну стадию. Для детального изучения структуры «ядро-оболочка» металлополимерного нанокомпозита были проведены специальные исследования по выделению полимерной матрицы и изучению его состава и строения методами элементного анализа и гравиметрии, ИК спектроскопии и ферромагнитного резонанса.

Средние размеры полимерной оболочки по данным проникающей электронной микроскопии высокого разрешения варьируют от 2-4 нм до 10-12 нм для различных нанокомпозитов (рис. 18). Состав металлосодержащего ядра может быть полностью металлическим, как например, для продуктов термоллиза акриламидных комплексов Co(II) ( $T_{\text{exp}} = 673\text{-}873 \text{ К}$ ,  $\beta\text{-Co}$ ), Ni(II) ( $T_{\text{exp}} = 673\text{-}873 \text{ К}$ ), и Fe(III) ( $\alpha\text{-Fe}$ ). При более высоких температурах термоллиза для указанных нанокомпозитов наблюдается появление у металлосодержащего ядра поверхностного слоя из соответствующих карбидов металлов ( $\text{CoC}_x$  в случае CoAAm ( $T_{\text{exp}} = 1073 \text{ К}$ ),  $\text{Fe}_3\text{C}$  для FeAAm ( $T_{\text{exp}} = 873 \text{ К}$ ), доля такой оболочки

составляет 18-20 мас.%). Напротив, для продуктов термолитза карбоксилатов металлов металлосодержащее ядро имеет существенную долю оксидной оболочки (CoO (до 85 мас. %) в случае акрилата Co(II), Ni ( $\approx 43$  мас. %), NiO ( $\approx 35$  мас. %), Ni<sub>3</sub>C ( $\approx 22$  мас. %) для продукта термолитза акрилата Ni(II), Ni ( $\approx 75$  мас. %), и NiO ( $\approx 25$  мас. %) для NiPacг и Ni ( $\approx 84$  мас. %), NiC ( $\approx 16$  мас. %) для (ПАК-Ni(II)).

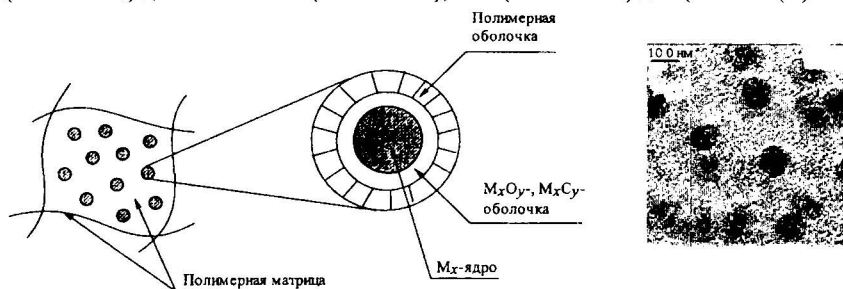


Рис. 18. Схема структуры «ядро-оболочка» металлополимерного нанокompозита и HRTEM фотография продукта термолитза CoAAm, полученного при температурах 673 К

Таким образом, в ходе термических превращений металлосодержащих мономеров формируются металлополимерные нанокompозиты, состоящие из наночастиц металлов и (или) их оксидов и карбидов, равномерно распределенных в стабилизирующих их полимерной матрице. Отличительной особенностью является их стабильность во времени, не наблюдается каких-либо изменений в химическом составе, размере и форме наночастиц при их хранении.

#### Свойства и некоторые области применения металло(со)полимеров и нанокompозитов на их основе

Свойства металло(со)полимеров, а также модифицированных на их основе традиционных полимеров, определяются прежде всего двойственным характером этих объектов. В них заложена многогранность свойств металлов, с одной стороны, обогащенная полимерной природой реагентов, с другой.

**Сшивающее действие металлосодержащих мономерных и полимерных солей.** Учитывая широкий спектр и различные механизмы сшивания с участием рассматриваемых мономерных и полимерных солей: (со)полимеризация МСМ; за счет дополнительного межцепного координационного взаимодействия иона металла с электроннонасыщенным гетероатомом; дополимеризация остаточных двойных связей; и наконец, агрегаты и мультиплеты в молекулах иономеров как узлы физической сетки, рассмотрена возможность улучшения термостабильности, прочности, адгезионных и др. свойств полимерных композиций с металлополимерами. Одним из приемов такой модификации является структурирующее действие акрилатов металлов в качестве добавок к фотополимеризующимся средам, например, желатиновым матрицам. Другой пример - полимеризация МСМ в расплавах полиолефинов как в реакционной среде. Так, введение уже 0.5 мас. % акрилатов металлов в состав ПЭ приводит к

изменению показателя текучести расплава вплоть до полного исчезновения текучести смеси. Наиболее эффективным сшивающим агентом оказался акрилат  $Zn(II)$ , что, в свою очередь, согласуется с его высокой активностью в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации. Результатом такого сшивания является возрастание разрывной прочности. Улучшенные прочностные характеристики композиций металлополимеров с полиолефинами проявляются также и в их адгезионных контактах с различными поверхностями. Введение уже 0.5 мас.% акрилата никеля в ПЭ приводит к повышению адгезии такой композиции к стали почти в 7 раз, а 2 мас.% - почти в 12 раз.

Металлополимерные нанокомпозиты использованы как магнитоактивные добавки к полиолефинам. Для таких композиций важно, чтобы введение магнитоактивного компонента не ухудшало физико-механические свойства и термические характеристики исходных полимеров. Данные термоокислительной деструкции свидетельствуют о том, что термостабильность исследуемых композитов существенно возрастает по сравнению с исходным полипропиленом. Так, температура, соответствующая началу термодеструкции возрастает в случае композиции ПП с продуктом термоллиза  $CoAAm$  до 643 К при содержании последнего 4 мас.% и 658 К при 8 мас.%.

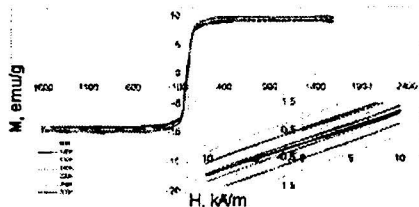
Полимер-опосредованный синтез является эффективным методом для получения гафнийсодержащих нанокомпозитов (наночастиц тугоплавких оксида или карбида гафния, стабилизированных полимерной матрицей). Термодинамический анализ системы  $Hf-C-H-O$  свидетельствует, что для термодинамически равновесной полимерной системы состава  $HfC_xO_yH_z$  переход  $HfO_{2(r)} \rightarrow HfC_{(r)}$  наблюдается при 1973 – 2023 К. Имея ввиду, что в реальных условиях термоллиза начало превращения  $HfO_{2(r)} \rightarrow HfC_{(r)}$  протекает с участием высокореакционных наноразмерных частиц с повышенным теплосодержанием, можно было ожидать, что это приведет к смещению области перехода  $HfO_{2(r)} \rightarrow HfC_{(r)}$  в сторону более низких температур. Действительно, в ходе термических превращений ранее не описанных  $Hf(IV)$ -содержащих мономеров при температурах при 873 и 1273 К наблюдается формирование наряду с оксидом гафния и наночастиц карбида гафния. В случае координационного полимера  $(-Hf(O)-OCOCH=CH-COO-)_n$  основной фазой является  $HfC$  + следы  $HfO_2$ .

Способность МСМ к формированию сшитых полимеров имеет важное практическое значение для создания на их основе эффективных сорбентов. (Со)полимеризация (мет)акрилатов металлов в присутствии сшивающего агента с последующим удалением металла подходящим элюентом приводит к формированию сшитого сополимера с сохранением благоприятной для комплексообразования с данными ионами конформации макромолекулы исходного металлосополимера. При сополимеризации акрилатов  $Co(II)$  или  $Ni(II)$  с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля (ДМТЭГ) (сшивающий агент) образуются сшитые полимеры, которые после удаления из них металла обладают селективностью к «собственному» иону, и сорбционной емкостью, значительно более высокой, чем «ненастроенные» полимеры, фактор селективности для ионов

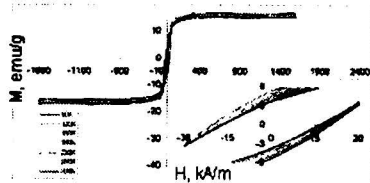
Co(II) составляет 2.4, Ni(II) – 1.7. Перспективным представляется возможность использования металлосополимеров рассматриваемого типа для создания на их основе селективных сорбентов радионуклидов. Используя описанный выше подход и исходя из соответствующих мономерных солей, можно получать сшитые сополимеры, настроенные, например, на ионы  $Sr^{2+}$  или  $U^{4+}$ . Изучение сорбционных свойств полученных сополимеров показало, что "настроенные" сшитые сополимеры обладают значительной скоростью сорбции и сорбционной емкостью (0.5 – 3.0 мг-экв  $Sr/r$ ) сорбции. Связывание "собственного" иона  $Sr^{2+}$  составляет 50 – 60% от исходного в сополимере. Важно, что при этом наблюдается высокая селективность к ионам  $Sr^{2+}$ , например, по сравнению с ионами  $Ba^{2+}$ , а также  $Ca^{2+}$ , присутствующими в почвах в концентрациях, превышающих  $Sr^{2+}$  в сотни раз.

**Магнитные свойства получаемых металлополимерных нанокомпозитов.** Разработка эффективных методов стабилизации магнитных наночастиц и подходов к управлению их составом и строением является актуальной задачей в настоящее время, поскольку в формирование их физико-химических характеристик и свойств основной вклад вносит квантово-размерный эффект. Это определяет интерес к магнитным материалам как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с целью практического применения (системы магнитной записи информации, магнитные сенсоры, для создания постоянных магнитов и т.д.). Для металлополимерных нанокомпозитов с магнитоактивными наночастицами проведены комплексные исследования магнитных характеристик – температурные и полевые зависимости намагниченности в интервале температур 5-300 К и напряженности магнитного поля  $\pm 1$  Т, температурные зависимости намагниченности и кривые гистерезиса при FC и ZFC-измерениях. Характер петли гистерезиса при 300 К для большинства металлополимерных нанокомпозитов обнаруживает типичное поведение ферромагнитного материала. Петли гистерезиса для продуктов термоллиза NiAAm, полученных при 673 и 773 К свидетельствуют о формировании суперпарамагнитных частиц (температуры б. эжировки  $T_b = 40$  К), в то время как продукт термоллиза при 873 К проявляет ферромагнитное поведение, что подтверждается также термомагнитными характеристиками ансамбля наночастиц Ni в анализируемых системах (рис. 19).

а)



б)



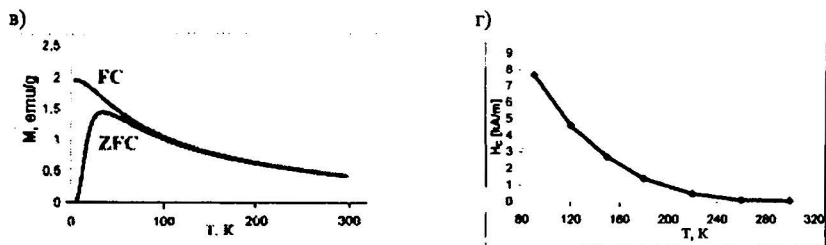


Рис. 19. Термомагнитные характеристики для продуктов термоллиза NiAAm, полученных при температурах 673 (а, в, г) и 873 К (б).

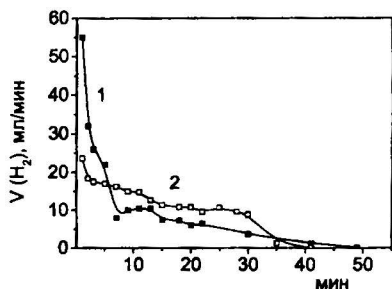
**Каталитические свойства металлополимеров и нанокомпозитов.** Полимеризация и сополимеризация МСМ на основе  $d$ -элементов являются эффективным методом гетерогенизации металлокомплексов. Свойства отдельных представителей полученных металлополимеров и нанокомпозитов апробированы в катализе некоторых наиболее важных реакций органического синтеза (окислении циклогексена, разложении пероксида водорода, гидрировании непредельных соединений). Преимущества металлополимерных катализаторов рассматриваемого типа заключаются в одностадийном способе их получения и гетерогенном характере, что позволяет выделять их из реакционной среды фильтрованием и использовать в повторных циклах. Важным достоинством металлополимеров является структурная однородность металлоцентров, что определяет эффективность таких катализаторов и высокий выход целевых продуктов.

Наноструктурированные материалы представляют особый интерес для каталитических реакций благодаря большой доле поверхностных атомов по отношению к общему числу атомов, составляющих наноразмерную частицу, и возможности управлять каталитическими свойствами, варьируя размерами наночастицы. Разработан новый подход к созданию полимер-иммобилизованных наночастиц Pd на поверхности неорганического носителя посредством фронтальной полимеризации акриламидного комплекса нитрата Pd(II) (PdAAm). Синтез PdAAm в присутствии неорганического носителя с последующей фронтальной полимеризацией приводит к формированию полимер-неорганического композита - наноразмерных частиц Pd (10–20 нм), стабилизированных полимерной матрицей. Полученные полимер-гибридные нанокомпозиты имеют достаточно развитую поверхность и пористую структуру, что обеспечивает доступность реагентов к активным центрам катализатора и высокую их активность в исследуемых реакциях.

Полимер-иммобилизованные наночастицы Pd (поли-PdAAm/SiO<sub>2</sub>) проявляют не только высокую эффективность, но и селективность действия в важной с практической точки зрения реакции гидрирования 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитротолуолов (рис. 20) - скорость гидрирования второй нитрогруппы почти на порядок ниже, чем первой. Избирательный характер каталитического процесса позволяет выделять целевые продукты на соответствующих стадиях т.е. продукты

частичного или полного гидрирования, а также, что не менее важно, каталитические интермедиаты.

а)



б)

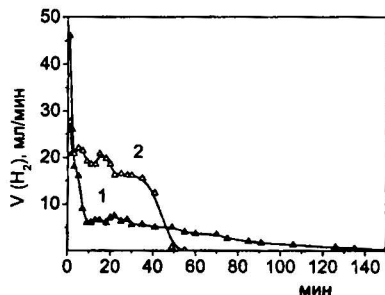


Рис. 20. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования 2,4-динитротолуола (а) и 2,4,6-тринитротолуола (б) в присутствии поли-PdAAm/SiO<sub>2</sub>, полученного ФП (1) и Pd/C (2). Условия: катализатор  $1.1 \cdot 10^{-4}$  г-ат. Pd, субстрат 3.1 ммол., метанол, температура 40 °С,  $P(H_2) = 1$  атм.

В интермедиате наряду с  $Pd^0$  (335.5эВ) имеются атомы Pd с частично положительным зарядом  $Pd^{8+}$  (337.0 эВ), способствующие координации молекул субстрата, что влияет на активность катализатора и вероятно, преимущественному гидрированию одной нитрогруппы. На второй стадии происходит сдвиг энергии связи на Pd3d5/2- РФЭ-спектре в высокоэнергетическую область (337.7 эВ). С использованием метода <sup>1</sup>Н-ЯМР изучен состав реакционных смесей и рассмотрены основные маршруты, по которым происходят реакции восстановления в анализируемых системах. Наблюдаемая высокая селективность действия анализируемых гибридных наноконкомпозитов, вероятно, связана прежде всего со стерическими факторами, в том числе, обусловленных и наличием полимерной матрицы, что приводит к сильной дифференциации координации нитрогрупп субстрата. Ввиду этого адсорбция второй и третьей нитрогрупп будет заметно слабее, это же касается и промежуточных ароматических нитроаминов. Таким образом, гидрирование нитропроизводных толуола в присутствии катализатора смешанного типа - полимер-иммобилизованных наночастиц Pd на неорганическом носителе, проявляющих высокую селективность в этой реакции, позволяет выделять ценные продукты частичного или полного восстановления нитросоединений.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые на систематической основе исследованы, в том числе и ранее не описанные, металлосодержащие мономеры с М–О связью ковалентного, ионного и донорно-акцепторного типов – непредельные алкоксипроизводные Ti(IV) (Hf, Zr), непредельные карбоксилаты металлов, акриламидные комплексы нитратов металлов, включая разработку методов их синтеза и детальную всестороннюю характеристику их состава и строения. Выявлены различные типы координации



карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  с ионом металла – монодентатный, бидентатно-циклический и мостиковый. Реакционная способность кратных связей, сопряженных через атом переходного металла, ниже, чем для их безметаллических аналогов и зависит от природы металла.

2. Разработан новый подход к получению металлополимеров, у которых каждое мономерное звено включает эквивалент металла. Проявлением специфики полимеризации МСМ является взаимодействие радикалов с молекулой мономера. Рост цепи может осуществляться с участием как обычных, так и координированных с мономером радикалов, но существенную роль в обрыве цепи играют радикалы, координированные с МСМ.

Впервые обнаружено стереорегулирование в ходе радикальной полимеризации МСМ – образование преимущественно синдиотактических полимеров при полимеризации непредельных карбоксилатов металлов.

Константы относительной реакционной способности металлосодержащих мономеров ниже по сравнению с традиционными мономерами, а их составы обнаруживают тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

3. Впервые обнаружена способность акриламидных комплексов нитратов металлов к полимеризации в конденсированной фазе во фронтальном режиме при термическом индуцировании без химических инициаторов. Кристаллографически показано, что ориентация молекул МСМ оптимальна для образования химических связей между ними, а рост цепей происходит в плоскости своеобразных «заготовоку»-стопок. Выявлены саморегулирующийся характер полимеризации и природа иницирующих частиц в таких системах.

4. Выявлена иономерная структура металлосополимеров с формированием мультиплетов и кластерных доменов с сильными обменными взаимодействиями. Обоснованы пути формирования и выявлены основные типы разноразности в металло(со)полимерах.

5. Разработан оригинальный подход к получению металлополимерных нанокомпозитов, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки *in situ*. Термические превращения металлосодержащих мономеров включают три последовательные макростадии: дегидратация с одновременной перестройкой лигандного окружения; твердофазная полимеризация дегидратированного мономера; декарбоксилирование формирующегося полимерного продукта. Впервые предложен кинетический подход для оценки констант скоростей и активационных параметров с возможностью эффективного контроля дисперсности и распределения наночастиц по размеру и в пространстве матрицы. Впервые изучены экспериментальными методами и компьютерным моделированием зарождение и динамика формирования дисперсной фазы в ходе термических превращений МСМ. Усложнение пространственной организации металлосодержащих карбоксилатных групп и увеличение доли металлокарбоксилатных групп в полимерной цепи приводят к повышению их термической стабильности.

6. На основе анализа удельной поверхности и морфологии исходных образцов металлосодержащих мономеров и их эволюции в ходе термических превращений

МСМ установлен гомогенно-гетерогенный характер процессов в твердой фазе. Микроструктура металлополимерных нанокомпозитов представляет собой стабилизированные наночастицы металла и (или) его карбиды, оксиды гомогенно распределенные в полимерной матрице.

Предложена модель строения наночастицы металла «ядро-оболочка», которая включает в себя *металлосодержащее ядро* и *поверхностный слой – полимерную оболочку*.

7. Повышенная термическая стабильность металлополимеров обусловлена наличием в структуре сшивок различных типов. Показано, что использование металлополимеров в качестве модифицирующих добавок приводит к повышению термостабильности, прочности, адгезионных свойств их полимерных композиций. Способность металлосодержащих мономеров к формированию сшитых полимеров имеет важное практическое значение для создания на их основе эффективных селективных сорбентов по отношению к ионам металлов и радионуклидам. Металлополимерные нанокомпозиты с магнитоактивными наночастицами проявляют свойства ферромагнитных и суперпарамагнитных материалов. Выявлены размерные эффекты в переходе ферромагнитного материала в суперпарамагнитное состояние.

8. Полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров на основе *d*-элементов является эффективным методом гетерогенизации металлокомплексных катализаторов. Преимущества таких систем заключаются в одностадийном способе их получения, структурной однородности металлоцентров и гетерогенном характере их действия, что позволяет выделять и изучать каталитические интермедиаты, а катализаторы использовать в повторных циклах.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Г.И. Джардималиева, В.А. Жорин, И.Н. Ивлева, А.Д. Помогайло, Е.С. Ениколопан. О сополимеризации разнометалльных мономеров. Докл. АН СССР, 1986, Т.287, №3, 654-657.
2. Г.И. Джардималиева, А.О. Тоноян, А.Д. Помогайло, С.П. Давтян. Полимеризация металломономеров на основе алкоксипроизводных Ti(IV) и некоторые свойства получаемых продуктов //Иzv. АН СССР, сер. хим. 1987. №8. С. 1744-1748.
3. М.Р.Муйдинов, Г.И.Джардималиева, Б.С.Селенова, А.Д.Помогайло, И.М. Баркалов. Низкотемпературная пострадикационная полимеризация металлосодержащих мономеров при расстекловывании матриц //Иzv. АН СССР, сер. хим. 1988. С. 2507-2511.
4. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, С.П.Давтян, В.И. Пономарев. Полимеризация акрилатов переходных металлов //Иzv. АН СССР, сер. хим. 1988. №7. С. 1531-1536.
5. В.И. Пономарев, Л.О. Атовмян, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, И.Н. Ивлева. Кристаллические структуры металлосодержащих мономеров. Строение акрилатных двухъядерных комплексов меди с этанолом и метанолом //Коорд. химия. 1988. Т.14. № 11. С.1537-1541.
6. Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян, Ю.М.Шульга, А.Г. Стариков. Синтез и исследование акрилатов переходных металлов //Иzv. АН СССР, сер. хим. 1988. №7. С.1525-1530.
7. Никитин А.В., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Способо получения гидроперекиси циклогексенила//Авт. свид. СССР №1372881.

8. Б.С. Селенова, Г.И. Джардималиева, Е.Б. Байшиганов, О.Н. Ефимов, А.Д. Помогайло. Диссоциация металлодержащих мономеров в воде и органических растворителях //Изв. АН СССР, сер. хим. 1989. С. 1025-1028.
9. Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Кокорева И.В., Джардималиева Г.И., Хрисосотомов Ф.А., Шейнкер В.Н. Катализатор для димеризации и олигомеризации этилена// Авт. свид. СССР №1512650.
10. Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Селенова Б.С., Кокорева И.В., Шейнкер В.Н. Катализатор для стереоспецифической 1,4-цис-полимеризации бутадиена// Авт. свид. СССР 1597361.
11. Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Сополимеризация акрилатов переходных металлов //Изв. АН СССР, сер. хим. 1991. С. 352-357.
12. А.П. Боцман, Л.Н. Федорова, А.И. Васильченко, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Фотохимическое структурирование желатиновых композиций с участием акрилатов переходных металлов //Изв. АН СССР, сер. хим. 1992. №3. С. 576-581.
13. Ю.М. Шульга, О.С. Рошупкина, Г.И. Джардималиева, И.В. Чернушевич, А.Ф. Додонов, Ю.В. Балдохин, П.Я. Колотыркин, А.С. Розенберг, А.Д. Помогайло. Изучение методами инфракрасной, рентгенофлуоресцентной, гамма-резонансной и масс-спектропии кластерного мономера  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOSCH}=\text{CH}_2)_6]\text{OH}$  и продукта его полимеризации //Изв. АН, сер. хим. 1993. №10. С. 1739-1742.
14. А.С. Розенберг, Е.И. Александрова, Г.И. Джардималиева, А.Н. Титков, А.Д. Помогайло. Термическая стабильность и закономерности превращения  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{OH}$  //Изв. АН, сер. хим. 1993. №10. С. 1743-1749.
15. Ю.М. Шульга, О.С. Рошупкина, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Спектроскопическое исследование продукта полимеризации акрилата двухвалентной меди //Изв. АН, сер. хим. 1993. №9. С. 1565-1568.
16. Б.С. Селенова, Г.И. Джардималиева, М.В. Цикалова, С.В. Курмаз, В.П. Рошупкин, И.Я. Левитин, А.Д. Помогайло, М.Е. Вольпин. Низкотемпературная радикальная полимеризация акрилатов цинка, бария, магния и свинца под влиянием кобальторганических инициаторов //Изв. АН, сер. хим. 1993. С. 500-503.
17. Е.И. Александрова, Г.И. Джардималиева, А.С. Розенберг, А.Д. Помогайло. Термический распад акрилата меди //Изв. АН, сер. хим. 1993. №2. С. 303-307.
18. Е.И. Александрова, Г.И. Джардималиева, А.С. Розенберг, А.Д. Помогайло. Термический распад диакрилата кобальта (II) //Изв. АН, сер. хим. 1993. №2. С. 308-313.
19. А.Д. Помогайло, Н.П. Архипов, Т.С. Мешалкин, Г.И. Джардималиева, А.М. Бочкин, Н.М. Брава, Н.А. Бакунов. О селективном связывании стронция «настроенными» полимерными сорбентами. Докл. АН, 1994, Т. 335, 749-752.
20. Ю.М. Шульга, И.В. Чернушевич, Г.И. Джардималиева, О.С. Рошупкина, А.Ф. Додонов, А.Д. Помогайло. Изучение методами ИК-, РФ- и масс-спектропии кластерного мономера  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOSCH}=\text{CH}_2)_6]\text{OH}$  и продукта его полимеризации //Изв. АН, сер. хим. 1994. №6. С. 1047-1051.
21. А.С. Розенберг, Е.И. Александрова, Г.И. Джардималиева, Н.В. Кирьяков, П.Е. Чижов, В.И. Петин, А.Д. Помогайло. Образование и термические превращения наноразмерных частиц феррита кобальта при разложении соосажденных акрилатов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$  //Изв. АН, сер. хим. 1995. №5. С. 885-893.
22. Н.П. Поролло, Г.И. Джардималиева, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло. Координационные полимеры на основе неперекрещенных дикарбоновых кислот //Росс. Хим. ж. (Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева). Металлохелаты. 1996. Т. 40. № 4-5. С. 190-193.

23. Н.П. Поролло, З.Г. Алиев, Г.И. Джардималиева, И.Н. Ивлева, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло, Н.С. Ованесян. Синтез и структура солей неперекисных дикарбоновых кислот //Изв. АН, сер. хим. 1997. №2. С. 375-382.
24. А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Формирование наноразмерных частиц при твердофазных термических превращениях карбоксилатов металлов //Докл. АН. 1997. Т. 356. №1. С. 66-69.
25. G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Macromolecule-metal complexes based on salts of unsaturated mono- and dicarboxylic acids: synthesis and characterization //Macromol. Symp. 1998. Vol. 131. P. 19-27.
26. G.I. Dzhardimalieva and A.D. Pomogailo. Variability of mixed-unit chains in metal-containing polymers. Chapter in book: Metal-Containing Polymeric Materials. Edited by C.U. Pittman, Jr., et al., Plenum Press, New York, 1996. P. 63-79.
27. А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. Обзоры. Проблемы разнородности в цепях металлополимеров //Изв. АН, сер. хим. 1998. №12. С. 2403-2420.
28. Г.И. Джардималиева, И.Н. Ивлева, Ю.М. Шульга, Е.Н. Фролов, А.Д. Помогайло. Синтез и структура акрилатов низковалентных переходных металлов и их полимеров //Изв. АН, сер. хим. 1998. С. 1145-1149.
29. Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Полимеризация и сополимеризация металлосодержащих мономеров как путь синтеза структурно-организованных катализаторов //Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 893-899.
30. A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Polymer Composites of Nano-sized Particles Isolated in Matrix //Polym. Adv. Technol. 1998. Vol. 9. P. 527-535.
31. А.С. Розенберг, Е.И. Александрова, Н.П. Ивлева, Г.И. Джардималиева, А.В. Раевский, О.И. Колесова, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло. Термические превращения маленината кобальта(II) //Изв. АН, сер. хим. 1998. №2. С. 265-270.
32. А.Т. Шувяев, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, Н.П. Ивлева, В.Г. Власенко, Т.И. Недосейкина, Т.А. Любезнова, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло. Эволюция структуры ближнего порядка около атомов Fe в ходе термического превращения  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})_2]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  //Изв. АН, сер. хим. 1998. №8. С. 1505-1510.
33. Е.И. Клубуновский, Е.И. Карпейская, Г.И. Джардималиева, Н.Д. Голубева, А.Д. Помогайло. Синтез и структура  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -содержащих оптически активных мономеров //Изв. АН, сер. хим. 1999. №9. С. 1739-1743.
34. V.V. Barelko, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, S.I. Evstratova, A.S. Rozenberg, I.E. Uflyand. The autowave modes of solid phase polymerization of metal-containing monomers in two- and three-dimensional fiberglass-filled matrices //Chaos. 1999. Vol. 9. № 2. P. 342.
35. В.В. Барелко, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, С.И. Евстратова, А.С. Розенберг. Фронтальные режимы твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров в композитных матрицах со стекловолокнистыми наполнителями //Докл. АН. 1999. Т. 365. №2. С. 201-205.
36. А. С. Розенберг, А.В. Раевский, Е.И. Александрова, О.И. Колесова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Термоллиз акриламидного мономера  $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  //Изв. АН, сер. хим. 2001. № 5. С. 862-867.
37. С.И. Евстратова, Г.В. Шилов, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд, С.М. Алдошин. Синтез и кристаллическая структура акриламидного комплекса нитрата меди (II) //Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 778-780.
38. G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo, V.A. Volpert. Frontal polymerization of metal-containing monomers. A topical review //J. Inorg. Organometal. Polymers. 2002. V. 12. № 1-2. P. 1-21.
39. G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Macromolecule complexes of unsaturated polynuclear metal oxocarboxylates //Macromol. Symp. 2002. V. 186. P. 147-153.

40. А.Д. Помогайло, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева. Изучение механизма формирования структуры ближнего порядка около атомов железа в ходе термоллиза  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})_6[\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  как начальной стадии зародышеобразования наночастиц в металлополимерных системах // Коллоидн. ж. 2002. Т. 64. №4. С. 524-530.
41. A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, and A.S. Rozenberg. The Topographic Peculiarities of the Formation of Nanosized Particles from Metallopolymers // Acta Physica Polonica, A, 2002. Vol. 102. № 1. P. 135-145.
42. С.И. Евстратова, Л.А. Петрова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, И.Е. Уфлянд. Особенности термических превращений акриламидных комплексов нитратов переходных металлов // Ж. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1344-1348.
43. Т.А. Быкова, Б.В. Лебедев, В.Н. Ларина, Л.Я. Цветкова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг. Термодинамика акрилата кобальта, процесса его полимеризации и образующегося металлополимера от Т→ до 350 К // Высокомолекул. соед. 2003. Т. 45. №6. С. 921-927.
44. А.С.Розенберг, А.А.Розенберг, А.В.Ланкин, Г.И.Джардималиева, А.Д. Помогайло. Моделирование кинетики и механизма образования наночастиц в полимерной матрице при твердофазном термическом распаде металлосодержащих полимеров // Докл. АН, 2003. Т. 393. № 3. С. 361-365.
45. M.K. Leonowicz, M. Lawecka, A. Slawska-Waniewska, A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Magnetic Properties of Polymer Matrix Nanocomposites on a Basis of Metal Carboxylates // Macromol. Symp. 2003. Vol. 204. P. 257-265.
46. M. Lawecka, M. Kopcewicz, A. Slawska-Waniewska, M.K. Leonowicz, J. Kozubowski, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg, and A.D. Pomogailo. Formation, structure and magnetic properties of polymer matrix nanocomposites processed by thermal decomposition of the  $\text{Fe(III)Co(II)}$  acrylate complex // J. Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. N5-6. P. 373-381.
47. A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg, D.N. Muraviev. Kinetics and mechanism of in situ simultaneous formation of metal nanoparticles in stabilizing polymer matrix // J Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. N5-6. P. 497-519.
48. А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров // Высокомолекул. соед., сер. А. 2004. Т. 48. № 3. С. 437-453.
49. M. Lawecka, A. Slawska-Waniewska, K. Racka, M.K. Leonowicz, A.S. Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo. Structure and magnetic properties of polymer matrix nanocomposites processed by pyrolysis of cobalt(II) acrylate // J. Alloys Comp. 2004. Vol. 369. P. 244-246.
50. Д.П. Крутько, М.В. Борзов, Д.А. Леменовский, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Синтез и полимеризационные превращения винил- и изопропенилпроизводных гафноцендихлорида // Изв. АН, сер. хим. 2005. № 1. С. 242-246.
51. А.С. Розенберг, А.А. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Формирование металлосодержащих наночастиц в полимерной матрице. Компьютерное моделирование кинетики кластерообразования при твердофазном термическом распаде металлосодержащих прекурсоров // Коллоидн. ж. 2005. Т.67. №1. С. 70-78.
52. А. С. Розенберг, Г. И. Джардималиева, Н. В. Чуканов, А. Д. Помогайло. Структурная организация и термические превращения комплексов  $\text{Ni(II)}$  различной природы как прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов // Коллоидн. ж. 2005. Т.67. №1. С. 57-69.
53. A.D.Pomogailo, A.S.Rozenberg, G.I. Dzhardimalieva Controlled pyrolysis of metal-containing precursors as a way for synthesis of metallopolymer nanocomposites. In book: Metal-Polymer

- Nanocomposites (Eds. L. Nicolais and G. Carotenuto). Hoboken, J. Wiley & Sons, Inc., 2005. P. 75-122.
54. A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. Composition and Structural Irregularities of Macromolecular Metal Complexes. Chapter in book "Metal and Metalloid Containing Macromolecules", ed. by Ch. Carraher, Jr., C. Pittman, Jr., Abd-El-Aziz, M. Zeldin, and J. Sheats, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., NY, 2006, V. 6. Chapter 6. P. 147-208.
  55. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.М. Бочкин, С.И. Помогайло, Н.Д. Голубева, В.М. Грищенко. Получение гафнийсодержащих нанокмполитов в сопряженных процессах металлополимерного синтеза и термолитза //Неорг. материалы. 2006. Т. 42. №2. С.164-180.
  56. E. Sowka, M. Leonowicz, J. Kazmierczak, A. Slawska – Waniewska, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. Formation of cobalt nanoparticles in inorganic matrix by frontal polymerization and thermolysis of metal-containing monomers //Physica B. 2006. Vol. 384. P. 282 – 285.
  57. E. Sowka, M. Leonowicz, B. Andrzejewski, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. Processing and properties of composite magnetic powders containing Co nanoparticles in polymeric matrix //J. Alloys Comp. 2006. Vol. 423. P. 123 – 127.
  58. J. Sort, S. Surinach, M.D. Baro, D. Muraviev, G.I. Dzhardimalieva, N.D. Golubeva, S.I. Pomogailo, A.D. Pomogailo, W.A.A. Macedo, D. Weller, V. Skumryev, and J. Nogues. Direct Synthesis of Isolated L1<sub>0</sub> FePt Nanoparticles in a Robust TiO<sub>2</sub> Matrix via a Combined Sol – Gel/Pyrolysis Route //Adv. Mater. 2006. P. 466 – 470.
  59. Anatolii D. Pomogailo, Gulzhian I. Dzhardimalieva, Aleksander S. Rozenberg, Vladimir N. Kestelman. Hafnium-Containing Nanocomposites //J. Thermoplastic Composite Materials. 2007. Vol. 20. P. 151-174.
  60. E. Sówka, M. Leonowicz, A. D. Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva, J. Kaźmierczak, A. Ślawska-Waniewska, M. Kopcewicz. Formation of stable magnetic nanoparticles by pyrolysis of metal containing polymers //J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 316. N2. P. E749-E752.
  61. Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Y. Tanimoto, M. Leonowicz, E. Sowka. Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке //Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 8. С. 1436-1441.
  62. И.А. Чернов, Г.Ф. Новиков, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Диелектрическая спектроскопия in situ. Термическая полимеризация акрилатов кобальта(II) и никеля(II) //Высокомолекул. соедин., А. 2007. Т. 49. №3. С. 428-437.
  63. A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A. S. Rozenberg, N.D. Golubeva, S.I. Pomogailo, A.M. Bochkina. Preparation of Hafnium-Containing Nanocomposites, Chapter in book, Springer, 2008, P.241-267.
  64. Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Макромолекулярные карбоксилаты металлов //Успехи химии. 2008. Т. 77. №3. С. 270-315.
  65. G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg, M. Leonowicz. Magnetic Metallopolymer nanocomposites. Chapter in book "Magnetic Nanoparticles" (Ed. S.P. Gubin), Wiley, 2009.
  66. А.Д. Помогайло, А.С.Розенберг, Г.И. Джардималиева. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокмполитов //Росс. хим. ж. (Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. С. 140-151.

Сдано в печать 07.09.09. Подписано в печать 08.09.09. Формат 60х90 1/16  
Объем 3 п.л. Заказ 208. Тираж 100

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 5  
Тел. 8(49652)2-19-38

